



Chemisch-technische

Untersuchungsmethoden.

Mit Benutzung der früheren

von Dr. Friedrich Böckmann bearbeiteten Auflagen,

und unter Mitwirkung von

E. Adam, F. Bernstein, Th. Beckert, O. Böttcher, C. Councler, K. Dieterich, K. Dümmler, A. Ebertz, C. v. Eckenbrecher, F. Fischer, F. Frank, H. Freudenberg, E. Gildemeister, R. Gnehm, O. Guttmann, E. Haselhoff, W. Herzberg, D. Holde, W. Jettel, H. Köbler, Ph. Kreiling, K. B. Lehmann, J. Lewkowitsch, C. J. Lintner, E. O. v. Lippmann, E. Marckwald, J. Messner, J. Päßler, O. Pfeiffer, O. Pufahl, H. Rasch, O. Schluttig, C. Schoch, G. Schüle, L. Tietjens, K. Windisch, L. W. Winkler.

herausgegeben von

Dr. Georg Lunge,

Professor der technischen Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Zweiter Band.

Mit 153 in den Text gedruckten Abbildungen.

Fünfte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1905.

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke), Berlin N.

Inhalts-Verzeichnis.

Berichtigung.

Auf S. 440 Z 14 v. o. muß es heißen: „Schwefelsäure“ statt „Salpetersäure“.

Eisen.

Von

Th. Beckert,

Hütteningenieur und Direktor
der Königlichen höheren Maschinenbauschule in Breslau.

Wenn wir von dem rein mechanischen Teil, welcher sich nur mit der Umformung der durch die metallurgischen Prozesse dargestellten Eisenarten beschäftigt, absehen, so zerfällt der Eisenhüttenbetrieb in zwei Hauptzweige, in die Darstellung des Roheisens (Hochofenprozeß) und in die Umwandlung desselben in schmiedbares Eisen (Frischprozeß).

Die Rohstoffe für den ersten Prozeß sind Eisen- und Manganerze, Zuschläge und Brennstoffe, seine Erzeugnisse Roheisen, Schlacken und Gichtgase, nebensächlich auch Gichtstaub, Gichtschwämme, Sauen u. s. w. Zu den Frischprozessen wird als Rohmaterial fast ausschließlich Roheisen verwendet, dem in einzelnen Fällen noch Zuschläge hinzutreten. Die Erzeugnisse sind schmiedbares Eisen der mannigfaltigsten Art und Schlacken.

Zu den Erzen rechnen wir außer den in der Natur vorkommenden eisen- bzw. manganreichen Mineralien, den Eisensteinen und Manganerzen, auch mancherlei Erzeugnisse anderer Prozesse, als Frischschlacken, Walzsinter, Rückstände von der Schwefelsäuredarstellung und der Kupfergewinnung (Kiesabbrände, Auslaugungsrückstände). Die Zuschläge sind fast ausschließlich Karbonate der alkalischen Erden. An den Brennstoffen ist neben ihrer Wärmeleistung hauptsächlich die Zusammensetzung der Asche wichtig. Die Schlacken sind stets Silikate, z. T. gemischt mit viel Phosphaten und Eisenoxyduloxyd.

Die Erze, Zuschläge, Brennstoffaschen und Schlacken haben hinsichtlich der analytischen Behandlung so viel Übereinstimmendes, daß wir sie gemeinschaftlich besprechen können. Da ferner auch in den Eisensorten überall dieselben Bestandteile auftreten (einzelne seltene ausgenommen) und zu bestimmen sind, so zerfällt unser Gegenstand naturgemäß in die zwei Abschnitte: Analyse der Erze und Analyse des Eisens.

I. Analyse der Erze (Zuschläge, Schlacken).

A. Qualitative Untersuchung.

Die in der Natur vorkommenden Eisenerze sind entweder Oxyd bezw. Oxyduloxyd (Roteisenstein, Magneteisenerz), Oxydhydrat (Brauneisenstein) oder Eisenkarbonat (Spat- und Toneisenstein); seltener sind die natürlichen Silikate (Chamosit, Knebelit) und der Chromeisenstein. Die als Erze verwerteten Rückstände anderer Prozesse sind entweder Oxyd (Kiesabbrände) oder Silikate mit großen Mengen Oxyduloxyd (Frischschlacken) oder letzteres allein (Walzsinter, Hammerschlag).

In allen diesen Stoffen bildet das Eisen den Hauptbestandteil; nach ihm wird man also nicht suchen, sondern höchstens nach dem Vorhandensein der einen oder der andern Oxydationsstufe. Da die natürlichen Erze überdies nie vollkommen rein sind, sondern immer fremde Stoffe enthalten oder auch mit andern Mineralien durchsetzt sind, so finden wir in ihnen fast jederzeit Kieselsäure, Tonerde, Kalk, Baryt, Magnesia, selten Alkalien, deren Nachweis, weil jedem Chemiker bekannt, hier übergangen werden kann. Ebenso verhält es sich mit Wasser und organischen Stoffen, welch letztere in Rasenerzen und Kohleneisensteinen stets enthalten sind.

Der Wert der Eisenerze hängt außer von ihrem Eisengehalt wesentlich auch von der An- und Abwesenheit gewisser Stoffe ab. Während Mangan einerseits den Wert des Erzes häufig erhöhen wird, drücken die Verunreinigungen, bestehend in Phosphorsäure und Schwefelsäure, Schwefel, Kupfer, Blei, Zink, Antimon, Arsen und Titan ihn oft sehr bedeutend herab. Diese Stoffe sind es deshalb gewöhnlich in erster Linie, auf welche eine qualitative Prüfung notwendig wird. Zuweilen hat man Veranlassung, auch nach den mehr gleichgültigen oder seltener auftretenden Stoffen Kobalt, Nickel und Chrom zu suchen.

Der Nachweis von ***Wasser,*** welches nicht nur als Feuchtigkeit, sondern oft als Bestandteil der Mineralverbindung vorhanden ist, kann ebenso wie der von organischen Stoffen und Kohlensäure zuweilen zur Kennzeichnung des Erzes dienen.

Mangan. Durch Schmelzen einer geringen Menge Erzpulver mit der sechsfachen Menge Soda und einer Kleinigkeit Salpeter auf dem Platinblech erhält man bei Gegenwart des gesuchten Metalls eine mehr oder weniger stark grün gefärbte Schmelze. Die Reaktion ist außerordentlich empfindlich.

Phosphorsäure. Man stellt eine salpetersaure oder eine von überschüssiger Säure freie und mit Ammoniumnitrat versetzte salzsaure Lösung des Erzes her, erwärmt diese und ein gleiches Volumen Molyb-

dänlösung[1]) auf 40—50°, tropft erstere allmählich in die letztere ein und schüttelt dann 5—10 Minuten tüchtig durcheinander, wodurch sich der bekannte gelbe Niederschlag von phosphor-molybdänsaurem Ammon ausscheidet; ist der Gehalt an Phosphorsäure sehr gering, so erfolgt seine Ausscheidung oft erst nach stundenlangem Stehen bei 40—50° (aber nicht darüber, weil man sonst durch niederfallende Molybdänsäure getäuscht werden kann). Falls zu vermuten ist, daß das zu untersuchende Erz sehr wenig Phosphorsäure enthält, wie z. B. die zur Bessemereisenerzeugung geeigneten Roteisensteine, die Eisenspate, viele Magneteisenerze, so ist es ratsam, mehrere Gramm zu verwenden und die Lösung möglichst einzuengen.

Schwefelsäure wird durch die bekannte Heparreaktion nachgewiesen.

Schwefel. Ist das Vorhandensein von Sulfid nachzuweisen, so bedient man sich entweder der Eggertzschen Schwefelbestimmung (s. u.) oder man behandelt die mit Soda und Borax gemengte Erzprobe mit dem Lötrohr auf Kohle reduzierend, worauf die Heparreaktion ebenfalls eintritt.

Kupfer. Man löst eine Probe des Eisenerzes in rauchender Salzsäure, engt durch Eindampfen ein und taucht einen dicken Platindraht in die Lösung, welcher bei Gegenwart von Kupfer die Flamme grün färbt. Ist der Kupfergehalt sehr gering, so empfiehlt es sich, das Kupfer bei 70° aus der sauren Eisenlösung mit Schwefelwasserstoff auszufällen und den Niederschlag vor dem Lötrohr in der Boraxperle zu prüfen.

Blei. Die salzsaure Lösung des Erzes wird nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in einer Porzellanschale stark eingedampft und dann mit einem Drittel ihres Volumens Alkohol gemischt. Bringt man sie dann in ein kleines Becherglas, so ist eine etwa erfolgte Ausscheidung von schwefelsaurem Blei leicht zu erkennen. Um jeder Verwechselung mit schwefelsaurem Baryt vorzubeugen, prüft man den Niederschlag zweckmäßig mit Schwefelammonium.

Zink. Zinkhaltige Erze geben vor dem Lötrohre mit Soda reduzierend behandelt einen in der Hitze gelben, nach dem Erkalten weißen Beschlag, der mit Kobaltlösung eine schöne gelblichgrüne, nach völligem Erkalten am deutlichsten auftretende Farbe annimmt. Ist der Zinkgehalt sehr gering, so wendet man am besten das unter B angegebene Verfahren an (S. 20).

Antimon. Man löst eine Probe des feingepulverten Erzes in Königswasser, dampft wiederholt mit Salzsäure zur Trockne, löst, nach-

[1]) Bereitung derselben s. unter „Handelsdünger".

dem alle Salpetersäure verjagt ist, den Rückstand in möglichst wenig Salzsäure und bringt die aus einigen Tropfen bestehende Lösung mit einem Stückchen Zink auf den Deckel eines Platintiegels. Selbst die geringsten Spuren Antimon ergeben einen braunen Fleck.

Etwas größere Mengen erkennt man an dem weißen, beim Daraufblasen verschwindenden Beschlag, welcher sich ergibt, wenn eine Erzprobe mit Soda auf Kohle reduzierend geschmolzen wird.

Arsen gibt bei derselben Behandlung mit dem Lötrohr ebenfalls einen weißen Beschlag, der sich aber in weit größerer Entfernung von der Probe ablagert und weit flüchtiger ist als der Antimonbeschlag. Gleichzeitig entwickelt sich ein starker, knoblauchartiger Geruch nach Arsensuboxyd. Sehr geringe Mengen Arsen werden, besonders wenn es als Arsenat vorhanden ist, am besten sofort quantitativ bestimmt (s. u.).

Kobalt und Nickel. Man fällt die salzsaure Lösung des Erzes mit Ammoniak und Schwefelammonium, zieht den erhaltenen Niederschlag mit sehr verdünnter Salzsäure aus und prüft den etwa verbleibenden schwarzen Rückstand in der Oxydationsflamme mit Borax (blaue Perle mit Kobalt, hyazinthfarbige, in der Kälte blaßgelbe Perle mit Nickel).

Chrom. Sehr geringe Spuren erkennt man am sichersten durch die blaue Färbung der ätherischen Lösung von Überchromsäure, welche bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure in saurer Lösung gebildet wird. Größere Mengen ergeben sowohl mit Borax als mit Phosphorsalz grüne, in der Kälte dunkler als in der Hitze gefärbte Perlen. Man schmilzt das feingepulverte Erz mit einer Mischung von 6 T. Soda und 1 T. chlorsaurem Kali, zieht die Schmelze mit Wasser aus und säuert die Lösung mit Schwefelsäure an. Einige Kubikzentimeter Wasserstoffsuperoxyd werden im Reagensglase mit Äther übergossen und die saure Lösung der Schmelze in kleinen Portionen unter Umschütteln hinzugefügt. Die Ätherschicht färbt sich, falls die geringste Menge Chrom vorhanden ist, deutlich blau. Diese Prüfung setzt die Abwesenheit von Vanadiumverbindungen voraus, da Vanadinsäure, mit wasserstoffsuperoxydhaltigem Äther geschüttelt, eine rote Färbung gibt.

Man kann auch die oben erhaltene wässerige Lösung der Schmelze mit Essigsäure ansäuern und mit Bleiacetat versetzen (zitronengelber Niederschlag).

Titansäure. Man schmilzt eine nicht zu kleine Probe des Erzes mit der 15-fachen Menge Kaliumbisulfat, löst die erkaltete Schmelze in kaltem Wasser, filtriert von der Kieselsäure ab und bringt die Lösung samt einigen Stückchen Zink in ein großes Reagensglas. Bei Gegenwart von Titansäure stellt sich nach einiger Zeit eine violette Färbung der Flüssigkeit ein. Oder man prüft eine Probe des feingepulverten

Erzes mit Phosphorsalz in der Reduktionsflamme durch anhaltendes Blasen mit dem Lötrohr. Bei Gegenwart von Titansäure entsteht eine gelbe, in der Kälte violette Perle. Ist diese Prüfung wegen Vorhandenseins anderer Metalle, wie Kobalt u. dgl., in der ursprünglichen Probe nicht ausführbar, so scheidet man zuerst die Titansäure ab. Man benutzt hierzu einen anderen Teil der Lösung der mit saurem schwefelsauren Kali erhaltenen Schmelze. Man reduziert das Eisenoxyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und kocht die Lösung andauernd im Kohlensäurestrom. Der etwaige gefällte Niederschlag wird filtriert und mit Phosphorsalz in der Reduktionsflamme vor dem Lötrohr geprüft. Die Phosphorsalzperle ist bei Gegenwart von Titansäure heiß gelb, kalt violett. Die Färbung verschwindet in der Oxydationsflamme. Da eisenhaltige Titansäure in der Reduktionsflamme eine braunrote Perle gibt, so prüft man auf dieses kennzeichnende Verhalten durch Zusatz von Eisenvitriol.

Vanadium. Die in Eisenerzen auftretenden Mengen sind so klein, daß eine Prüfung mit dem Lötrohr ergebnislos ist. Man schließt deshalb 1—2 g Erz durch Schmelzen mit Alkalikarbonat und Salpeter auf, zieht die Schmelze mit heißem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure ziemlich stark an und versetzt es mit wenig Wasserstoffsuperoxyd. Je nach der Menge des Vanadiums erhält man eine gelbrote bis tiefrote Färbung.

B. Quantitative Analyse.

Vollständige, auf alle Bestandteile sich erstreckende quantitative Analysen der Eisensteine, Zuschläge und Schlacken gehören nicht zu den am häufigsten vorkommenden Arbeiten des Eisenhüttenchemikers. Sie werden in der Regel nur in größeren Zeitabständen von Durchschnittsproben der einzelnen Erzsorten ausgeführt als Grundlage für die Möllerberechnung, ferner wenn aus der Zusammensetzung der Schlacke die Richtigkeit jener geprüft werden soll oder behufs Abschlusses von Erzankäufen. In den weitaus meisten Fällen, z. B. behufs laufender Kontrolle des Wertes angelieferter Erze, begnügt man sich mit der Feststellung des Gehaltes an wertvollen oder schädlichen Bestandteilen, als Eisen, Mangan, Phosphor, Schwefel, Kupfer, Zink, Kieselsäure; neben der Bestimmung des unlöslichen Rückstandes genügt sehr häufig schon diejenige der ersten beiden Metalle, die man dann möglichst auf maßanalytischem Wege ausführt. Obwohl nun die Titriermethoden als die am meisten angewendeten an der Spitze unserer Darstellung zu stehen hätten, so möge doch die Gewichtsanalyse vorausgeschickt werden, weil

in manchen Fällen der Titration ebensolche Trennungen vorauszugehen haben, wie es in jener der Fall ist.

Probenahme. (Vgl. auch Bd. I, S. 8 ff.). Beide Arten der Analyse können nur dann zu wirklich brauchbaren, Täuschungen ausschließenden und niemand benachteiligenden Ergebnissen führen, wenn die dem Chemiker übergebene Probe auch wirklich dem Durchschnitte des Haufwerkes entspricht, welchem sie entnommen wurde. Das zu erreichen, ist oft sehr schwierig und erfordert umfängliche Vorarbeiten. Je feinstückiger und gleichartiger die zu probierenden Erze sind, desto leichter ist die Aufgabe; es genügt dann, z. B. von jedem einlaufenden Eisenbahnwagen eine immer gleiche, vielleicht ein paar Kilogramm betragende Menge Erz zu entnehmen, in einem großen Kasten aufzusammeln und nach einer gewissen Zeit (wöchentlich) oder nach der Anfuhr einer im voraus vereinbarten Anzahl Wagen eine Durchschnittsprobe zu ziehen. Hat man es mit grobstückigem Material zu tun (Zuschläge, spanische Roteisensteine, schwedische Magnetite), so ist es ungleich schwieriger, einen richtigen Durchschnitt zu erhalten, da die Stücke oft voneinander sehr verschieden sind und es nicht wohl möglich ist, die Stücke verschiedener Zusammensetzung in dem richtigen Mengenverhältnisse zu entnehmen; es ist dann am zweckmäßigsten, mit dem Verkäufer Vereinbarungen dahin zu treffen, daß irgend eine im voraus zu bestimmende, unterwegs befindliche Wagenladung als Durchschnitt der ganzen Sendung (Schiffsladung) betrachtet werden soll. Diese Wagenladung wird dann gesondert entladen und auf einem Steinbrecher (zweckmäßiger, aber auf Eisenhütten selten vorhanden, sind hierfür Walzwerke) möglichst weit zerkleinert; aus ihr entnimmt man dann die Durchschnittsprobe.

Zu diesem Zwecke breitet man das im Kasten aufgesammelte oder unter dem Steinbrecher befindliche Material auf einem mit Platten belegten Platz zu einer kreisförmig begrenzten Schicht aus und mischt es über den Kegel, d. h. man wirft mit der Schaufel, vom Rande aus beginnend, das Material in der Mitte auf einen Haufen, an dessen Böschung jede weitere darauf geworfene Menge herabrollt und so sich nach allen Seiten gleichmäßig verteilt. Bildet das Erz einen Kegel, so zieht man es wieder auseinander und verfährt in derselben Weise. Nach dreimaligem Mischen wird die ausgebreitete Erzschicht durch zwei Durchmesser des Kreises gevierteilt, und von diesen Teilen nimmt man zwei gegenüberliegende oder auch bloß einen, um damit in derselben Weise zu verfahren, bis die entnommene Probe etwa 1—2 kg beträgt. Diese zerkleinert man im Laboratorium in einem eisernen Mörser bis auf etwa Hirsekorngröße und behandelt sie in der beschriebenen Weise weiter, bis endlich eine entsprechend große, dem Analytiker zu übergebende Probe übrig bleibt.

Eine gleiche Menge Probematerial erhält der Verkäufer und eine dritte wird für allenfalls nötig werdende Schiedsproben versiegelt.

Das größte Korn derselben soll bei Proben von weniger als

100 g	nicht	mehr	als	0,5 mm
100— 500 -	-	-	-	1 -
500—1000 -	-	-	-	2 -
1000—2000 -	-	-	-	3 -

Durchmesser haben.

Diese Proben sind vor dem Einwägen noch so weit zu zerreiben, daß sie durch ein Sieb mit etwa $^1/_2$ mm weiten Maschen gehen. Für gewisse Bestimmungen ist es zweckmäßig, größere Proben zurückzubehalten.

Von Rasenerzen und kalkigen Eisensteinen sind die Proben wegen der ungleichen Verteilung des Kalkes noch im Achatmörser feinzureiben.

Die mechanischen Probenehmer von Bridgman (D. R. P. 64 329), Clarkson (D. R. P. 76 227) und Geißler (D. R. P. 100 516) haben bislang keinen Eingang in die deutsche Praxis gefunden.

a) Gewichtsanalyse.

Einwägen. Beim Einwägen nicht ganz gleichmäßigen Probematerials vollzieht sich durch das Klopfen mit dem Finger an den Löffel eine Art Aufbereitung infolge Trennung der spez. schwereren von den leichteren Körpern. Hofmann (Zsch. angew. Ch. 1891, 440) macht darauf aufmerksam, daß dies die Ursache mancher Analysendifferenzen sei. Dieser Fall liegt bei nicht staubfein geriebenen Eisenerzproben vor, weshalb das Einwägen eines bestimmten Gewichts zu verwerfen und die volumetrische Teilung der Lösung einer beliebig gegriffenen Einwage vorzuziehen ist.

Bestimmung des Wassers bzw. ***Glühverlustes.*** In der Regel handelt es sich nur um die Bestimmung der Feuchtigkeit, die man mit möglichst großen, ganz frischen Proben in einem Trockenschrank für Roteisenstein bei 110°, für manganreiche Brauneisensteine bei 100° und für torfhaltige mulmige Rasenerze bei 90° vornimmt. Soll ausnahmsweise der Gehalt an Konstitutionswasser in Brauneisensteinen bestimmt werden, dann erfolgt diese, falls die Erze frei sind von Karbonaten und Eisenoxydul, durch allmählich gesteigertes Glühen bis zum gleichbleibenden Gewicht. Findet jedoch infolge Anwesenheit der genannten Verbindungen eine Abgabe von Kohlensäure oder Aufnahme von Sauerstoff statt, so kann das Wasser nur durch Auffangen im Chlorcalciumrohr oder in einem ähnlichen Apparat bestimmt werden. Man bringt dann 1 g des feingepulverten Erzes in ein Schiffchen, schiebt es in ein Stück Verbrennungsrohr (hierbei ist darauf zu achten, daß die

Luft mit demselben Mittel getrocknet ist, mit dem man das Wasser absorbiert, daß also vorn und hinten das Trocknen mit Chlorcalcium, mit Schwefelsäure oder mit glasiger Phosphorsäure erfolgt), erhitzt dieses und leitet einen Strom getrockneter Luft über das Erz.

Bei Anwesenheit von organischen Stoffen, wie sie sich z. B. in Rasenerzen stets finden, ist eine genaue Wasserbestimmung überhaupt nicht möglich. Viel häufiger wird die Bestimmung des Glühverlustes, also der Summe von Wasser, Kohlensäure und etwa vorhandener organischer Substanz verlangt, weil man aus diesem und dem Eisenoxyd- bzw. Eisenoxydulgehalt auf die Menge der schlackenbildenden Bestandteile des Erzes schließen kann.

Lösen der Erze. Das beste Lösungsmittel ist rauchende Salzsäure, welche man bei 50°, gegen Ende nahezu bei Siedehitze in einem Erlenmeyerkolben unter häufigem Umschütteln auf das sehr fein gepulverte Erz einwirken läßt. Das Erwärmen erfolgt zweckmäßig auf einem Sandbad oder auf der erhitzten Eisenplatte. Die für die Gewichtsanalyse und manche Titriermethoden erforderliche Oxydation des Eisenoxyduls nimmt man durch Zusatz von etwas Salpetersäure oder Kaliumchlorat, welcher jedoch zweckmäßig erst dann erfolgt, wenn die Hauptmenge gelöst ist, gleichzeitig vor. Falls die Lösung für die darauf folgenden Operationen besser eine schwefelsaure ist, so bedient man sich der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten konzentrierten Schwefelsäure und erwärmt bis auf 100°.

Wird der ungelöste Rückstand nicht weiß, sondern bleibt er gefärbt, so verdünnt man die Lösung, filtriert sie ab und schließt den Rückstand entweder mit Natriumkaliumkarbonat auf, oder man feuchtet ihn nach dem Trocknen in einem Platintiegel mit ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure an und löst die Kieselsäure mit Flußsäure. Nach dem Abdampfen bis zum Wegrauchen der Schwefelsäure fügt man die Lösung der Hauptmenge zu.

Die Lösung der Erze in Schwefelsäure wird außerordentlich erleichtert durch vorhergehende Reduktion zu Metall; diese kann sowohl mit Wasserstoff oder Leuchtgas als mit Metallstaub erfolgen. Behufs Ausführung des ersteren Verfahrens bringt man das abgewogene Erz in einem Platin- bzw. Porzellanschiffchen oder auf einem gebogenen Kupferblech in ein Stück Verbrennungsrohr, spannt dieses in eine Klemme, leitet das Gas darüber und erhitzt es mit einem bis zwei Gasbrennern auf Rotglut. Der Gasstrom muß so stark sein, daß am offenen Ende des Rohres eine kleine Flamme brennt. Nach 10—15 Minuten ist die Reduktion erfolgt. Das Lösen nimmt man dann in verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) vor, in welche man das im Gasstrom erkaltete Schiffchen möglichst rasch einträgt.

Nach dem zweiten Verfahren von Donath und Jeller (Zsch. anal. Chem. **25**, 361) wird das feingeriebene Erz in einem Porzellantiegel mit dem ungefähr gleichen Volumen Zinkstaub gemengt, mit etwas ebensolchem bedeckt und bei aufgelegtem Deckel 5—8 Minuten lang heftig geglüht. Die Reaktion ist so energisch, daß man das Erglühen des Inhaltes durch die Tiegelwand hindurch bemerken kann. Damit die Reduktion vollständig werde, müssen oxydulhaltige Erze vorher durch Befeuchten mit Ammoniumnitrat und nachheriges Glühen in lediglich Oxyd enthaltende umgewandelt werden. Der Eisengehalt des Zinkstaubes ist vorher zu bestimmen.

v. Jüptner (Chem.-Ztg. **42**, 469. St. u. E. **15**, 485) ersetzt das Zink durch Magnesiumpulver, von dem er, um vollständige Reduktion zu erzielen, bei schwer reduziblen Erzen die 4- bis 6-fache Menge verwendet. Eür leicht reduzierbare Erze und eisenarme Schlacken genügt es, die Einwage mit der gleichen Menge Magnesium zu mischen, im Tiegel mit ebensoviel Reduktionsmittel zu bedecken und dann 5—10 Minuten lang vorsichtig zu glühen. Auch hier sind die reduzierenden Bestandteile des Magnesiums vorher zu bestimmen.

Unlöslicher Rückstand und Kieselsäure. Beim Verschmelzen gut bekannter Erze genügt häufig die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes (aus Kieselsäure, Quarzsand, Schwerspat, Ton und unzersetztem Nebengestein bestehend) und des Eisens zur Kontrolle. Man verdünnt dann die auf eine der oben angegebenen Arten hergestellte Lösung, filtriert und glüht den Rückstand im Platintiegel über der Gebläselampe. Soll die Kieselsäure bestimmt werden, so dampft man zweimal zur Trockne, löst in Säure, filtriert und glüht. Beim Abdampfen ist zu verhüten, daß die Temperatur zu hoch steigt, weil sich sonst basische Chloride bilden bzw. Eisenoxyd abscheidet, das schwer in Lösung zu bringen ist. Ferner ist zu beachten, daß Eisenchlorid in höherer Temperatur merklich flüchtig ist, was Verluste zur Folge hat, die eine etwa nachfolgende Eisenbestimmung unrichtig machen. Da die Kieselsäure fast nie vollkommen rein ist, so empfiehlt es sich, sie nach dem Wägen mit Flußsäure wegzudampfen, die Schwefelsäure abzurauchen, den Rest durch kohlensaures Ammon zu verjagen und den Rückstand kräftig zu glühen. Die Gewichtsabnahme entspricht der reinen Kieselsäure.

Enthält der Rückstand Schwerspat, Ton oder unzersetztes Nebengestein, so ist er durch Schmelzen mit Natriumkaliumkarbonat aufzuschließen. Die Schmelze wird in warmem Wasser gelöst unter Vermeidung eines Zusatzes von Salzsäure, welche mit den in jener oft enthaltenen Manganverbindungen Chlor entwickelt. Um das Lösen der Schmelze zu beschleunigen, entfernt man sie zweckmäßig aus dem Tiegel, was durch Drücken des Tiegels leicht von statten geht, wenn die vorher

erstarrte Masse nochmals bis zum beginnenden Schmelzen ihrer äußeren Schicht erhitzt wurde.

Eisenoxyd und Tonerde. Das Eisenoxyd bestimmt man nur selten gewichtsanalytisch; auch wenn Eisenoxydul neben Eisenoxyd bestimmt werden soll, bedient man sich der Titriermethoden, und nur wenn Tonerde zu bestimmen ist, so fällt man sie mit dem Eisenoxyd gemeinschaftlich aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak in geringem Überschusse aus, filtriert und wägt. Das vielfach geübte Verfahren, mit größerem Ammoniaküberschusse zu fällen und den Überschuß wegzukochen, führt zu Fehlern, weil es sehr schwer ist, den rechten Zeitpunkt für die Beendigung des Kochens zu finden, und somit leicht etwas Chlorammonium zersetzt wird, was zur Wiederlösung von Tonerde führt, wie Blum (Zsch. anal. Chem. **27**, 19) und Lunge (Zsch. angew. Chem. 1889, 634) nachgewiesen haben. Es ist daher richtiger, mit geringem Ammoniaküberschusse zu fällen, sofern dies nicht in salzsaurer Lösung erfolgte Chlorammonium zuzusetzen und eben gut absitzen zu lassen. Der Niederschlag enthält außer Eisenoxyd und Tonerde sämtliche Phosphorsäure. Der geglühte nnd gewogene Niederschlag wird mit Kaliumbisulfat geschmolzen und in der Lösung das Eisenoxyd titrimetrisch bestimmt. Die Menge der Tonerde ergibt sich dann aus der Differenz des Gewichtes aller drei Stoffe zusammen und den Einzelbestimmungen von Eisenoxyd und Phosphorsäure. Soll jedoch die Tonerde unmittelbar bestimmt werden, so macht sich die Trennung vom Eisenoxyd nötig, die bekanntlich durch Eingießen der konzentrierten salzsauren Lösung des Niederschlages in siedende Natronlauge, Abfiltrieren von dem ungelöst gebliebenen Eisenoxyd, Übersättigen der Lösung mit Salzsäure und Fällen mit Ammoniak erfolgt. Um den Niederschlag frei von fixem Alkali zu erhalten, ist die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen. Die Phosphorsäure befindet sich auch jetzt noch bei der Tonerde und ist vom Gewichte des Niederschlages in Abzug zu bringen.

Sehr viel einfacher wird die Trennung mittels des Ätherverfahrens von Rothe (Mitt. d. Vers.-Anst. **10**, 123). Diese Methode eignet sich besonders gut zum Trennen großer Mengen Eisen von kleinen Mengen Mangan, Chrom, Nickel, Aluminium, Kupfer, Kobalt, Vanadium, Titan, also von allen den Metallen, welche mit dem Eisen vergesellschaftet sind in seinen Erzen oder mit ihm legiert werden. Sie beruht auf der Tatsache, daß Eisenchlorid mit Äther und Chlorwasserstoffsäure eine in Äther leicht lösliche Verbindung eingeht, während die Chloride der anderen genannten Elemente dies nicht tun. Es gelingt infolgedessen, das Eisenchlorid mittels Äthers quantitativ aus der Lösung auszuziehen und sich auf diese Weise des großen Ballastes von Eisen zu entledigen. Bedingungen für das Gelingen sind: 1. Anwesenheit des Eisens als Chlorid;

2. Einhalten einer bestimmten Dichte der Säure; 3. Abwesenheit von Wasser.

Man löst 5 g des Erzes in Salzsäure, filtriert, wäscht aus und verarbeitet den Rückstand gesondert durch Aufschließen, Abscheiden der Kieselsäure und Ausfällen der Tonerde aus dem Filtrat mittels Ammoniaks. Ist der Niederschlag nicht frei von Eisen, so wird er in Salzsäure gelöst und der Hauptlösung zugefügt.

Diese dampft man, nach vorhergegangener Überführung etwa anwesenden Eisenchlorürs in Eisenchlorid, durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 ein bis auf etwa 10 ccm, bringt sie mittels eines langröhrigen Trichters in ein Gefäß des Rotheschen Scheideapparates[1]) und spült mit so viel Salzsäure vom spez. Gewicht 1,124 (bei 19°) nach, daß der Inhalt 55—60 ccm erreicht. Man muß besonders darauf achten, daß die Lösung vollständig klar ist und keine Ausscheidungen basischer Tonerdesalze enthält.

Die beiden zylindrischen Gefäße *I* und *II* des Scheideapparates (Fig. 1) sind oben durch Hähne *A* und *B* verschließbar; unten stehen sie durch ein Rohr mit dem Dreiwegehahn *C* in Verbindung. Zum Füllen und Entleeren befestigt man den Apparat mittels einer Klemme leicht lösbar an einem Stative.

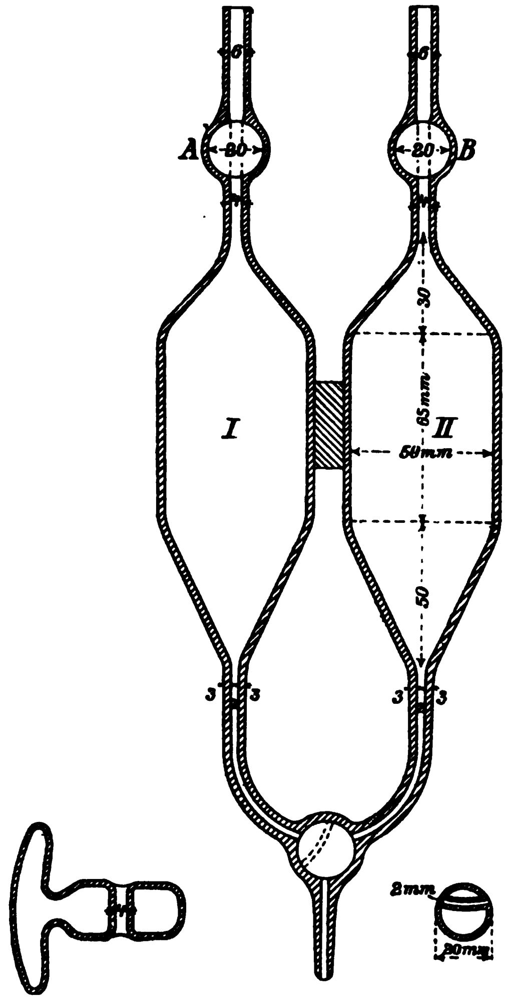
Hat man die Erzlösung in eines der beiden Gefäße, z. B. in *II*, übergeführt, so füllt man das andere (*I*) mit ebensoviel Äther, erzeugt über diesem mit einem Kautschukgebläse geringen Überdruck, setzt *I* und *II* mittels des Dreiwegehahnes in Verbindung und drückt den Äther vorsichtig in die Lösung, worauf sämtliche Hähne geschlossen werden. Hierauf schüttelt man die Flüssigkeiten in *II* tüchtig durcheinander, überläßt das Gefäß einige Minuten der Ruhe, bis sich die zwei Flüssigkeiten scharf voneinander getrennt haben, befördert die untere unter Anwendung des Kautschukgebläses nach *I* zurück. Die leichtere Eisenlösung aber läßt man nach Umstellung des Dreiwegehahns abfließen. Man füllt nun frischen Äther in das jetzt leere Gefäß und wiederholt das Ausschütteln, Trennen und Ablassen. An Stelle der Rotheschen Vorrichtung verwendet Ledebur einen einfachen Scheidetrichter.

Die Lösung der vom Eisen befreiten Metalle verdampft man nun zur Trockne, nimmt mit einigen Tropfen Salzsäure und heißem Wasser wieder auf, versetzt mit 1 ccm konzentrierter Essigsäure, 1 g Natriumacetat und erhitzt zum Sieden. Mittels 2 ccm gesättigter Lösung von Natriumphosphat fällt man die Tonerde als Phosphat aus, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Da der Niederschlag nicht ganz frei zu

[1]) Käuflich bei C. Richter in Berlin N. 24.

sein pflegt von Mangan und Kupfer, so löst man ihn wieder in wenig Salzsäure, verdampft die Lösung in einer Porezllanschale zur Trockne, löst in wenig Kubikzentimetern Wasser, setzt 2—3 g aluminiumfreies Ätznatron zu, kocht einige Zeit, spült die Lösung in einen $^1/_4$ l-Kolben, füllt zur Marke auf, mischt gut durch, filtriert durch ein trokenes Faltenfilter, benutzt von dem Filtrat 200 ccm = 4 g Erz, säuert mit Essigsäure an und fällt die Tonerde abermals in Kochhitze mit Natriumphosphat, filtriert, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt den Niederschlag, welcher 41,85 % Al_2O_3 enthält.

Fig. 1.



Mangan. Obgleich in den Hüttenlaboratorien das Mangan heute vorwiegend maßanalytisch bestimmt wird, sofern es sich nur um diesen einen Bestandteil der Erze oder um Mangan und Eisen handelt, so bleibt doch im Falle der Ausführung vollständiger Analysen die gewichtsanalytische Bestimmung meist zweckmäßiger. Ihr hat auf alle Fälle die Abscheidung von Eisenoxyd und Tonerde vorherzugehen.

Trennung des Mangans von Eisen und Aluminium. Hierfür sind folgende fünf Verfahren zumeist in Anwendung:

a) Acetatverfahren. Die salzsaure oxydierte Lösung von 1—2 g Erz (bei sehr geringem Mangangehalt entsprechend mehr) wird zur Trockne verdampft, in möglichst wenig warmer Salzsäure gelöst und die mit Wasser verdünnte Lösung filtriert. Das vollkommen erkaltete Filtrat wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon sehr genau, d. h. so weit neutralisiert, daß die Flüssigkeit eben beginnt trübe zu werden. Ist ein wirklicher Niederschlag entstanden, so wird er durch einige Tropfen

Salzsäure gelöst und alsdann von neuem mit kohlensaurem Ammon neutralisiert. Man bereitet sich zu dem Neutralisieren zweckmäßig zwei Lösungen von kohlensaurem Ammon, eine ziemlich konzentrierte und eine sehr verdünnte, welch letztere man gegen das Ende der Operation zusetzt. Im Anfange kann man das Salz auch als Pulver anwenden.

Ist die Flüssigkeit neutralisiert, so setzt man auf je 1 g gelöstes Eisen $^3/_4$ g essigsaures Ammon hinzu, erhitzt in einer Porzellanschale zum Sieden und setzt das Kochen etwa 1 Minute fort. Man läßt den Niederschlag kurze Zeit sich absetzen, dekantiert die farblose Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag durch Dekantation mit heißem Wasser aus, dem man zweckmäßig etwas essigsaures Ammon hinzufügt. Der Niederschlag besteht aus basisch essigsaurem Eisenoxyd und enthält außerdem die etwa vorhandene Tonerde und Phosphorsäure; in ihm kann das Eisen titrimetrisch ermittelt werden.

Bei guter Ausführung der Neutralisation, die übrigens Übung und Geduld erfordert, genügt es, die Trennung nur einmal vorzunehmen. Kommt es auf höchste Genauigkeit an oder besitzt man noch nicht genügende Übung, so empfiehlt es sich, die Trennung nach dem Lösen des Eisenoxydniederschlages zu wiederholen und das Filtrat mit dem ersten zu vereinigen. Auf jeden Fall hat man sich davon zu überzeugen, daß der Niederschlag manganfrei ist, zu welchem Zwecke man eine Probe in Salpetersäure löst und mit Bleisuperoxyd oder Wismuttetraoxyd kocht, wodurch keine Rotfärbung mehr hervorgerufen werden darf. Da Bleisuperoxyd häufiger Mangansuperoxyd enthält, so ist es vorher darauf zu prüfen, indem man eine Probe davon mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure bis zu vollständiger Zersetzung erwärmt und nach dem Erkalten mit Wasser und einer neuen Menge Bleisuperoxyd behandelt. Ist Mangan vorhanden, so erhält man die rote Färbung von Übermangansäure.

Um die Arbeit, welche durch das Auswaschen des gegen das Ende hin leicht durchs Filter gehenden voluminösen Eisenoxyd-Tonerdeacetatniederschlages sehr langwierig wird, abzukürzen, ist es zweckmäßig, sich der partiellen Filtration zu bedienen und damit das Auswaschen vollsändig zu umgehen. Man fällt zu diesem Zwecke nicht in einer Porzellanschale, sondern in einem großen birnförmigen Kolben (C. G. F. Müller, St. u. E. **6**, 98), den man nach dem Neutralisieren und Verdünnen mit Wasser auf nahezu 1 Liter unmittelbar (also ohne Einschalten eines Drahtnetzes) über einen sehr großen Bunsenbrenner bringt. Man braucht nicht zu befürchten, daß der Kolben springt, wenn er diese Behandlung einmal ausgehalten hat; Verfasser kann dies nach eigener Erfahrung nur bestätigen. Hat der Inhalt etwa $^1/_2$ Minute lebhaft gekocht, so gießt man ihn in einen bereitstehenden Literkolben,

füllt diesen entweder mit kochendem Wasser bis zur Marke auf oder liest den Inhalt an Marken ab, die im Abstande von 1 zu 1 ccm ober- und unterhalb der Hauptmarke auf dem Halse des Meßkolbens angebracht sind, und filtriert durch ein großes trockenes Faltenfilter in einen $^3/_4$ Liter-Kolben oder auch in einen Meßzylinder, was binnen 1 Minute vor sich geht, so daß die Flüssigkeit dabei nur um wenige Grade abkühlt. Der auf diese Weise in kürzester Frist gewonnene Teil der Flüssigkeit wird zur Fällung des Mangans benutzt, der Rest mit dem Niederschlage weggeworfen.

Bei sehr genauen Arbeiten ist es ratsam, die Temperaturerniedrigung und das Volumen des Niederschlages zu berücksichtigen. Für ersteren Zweck dient nachstehende Tabelle (Zsch. angew. Ch. 1888, 220); letzteres ist für 1 g Eisen zu 0,7 ccm anzunehmen.

100°	95°	90°	85°	80°	75°	70°	65°	60°	55°	50°	45°
100·00	100·37	100·72	101·07	101·40	101·71	102·02	102·31	102·63	102·84	103·08	103·30
—	100·00	100·36	100·69	101·02	101·33	101·64	101·93	102·21	102·46	102·70	102·91
—	—	100·00	100·34	100.64	100·97	101·20	101·57	101·85	102.10	102·33	102·56
—	—	—	100·00	100·32	100·63	100·94	101·23	101·50	101·75	101·98	102·21
—	—	—	—	100·00	100·30	100·62	100·90	101·17	101·42	101·62	101·88
—	—	—	—	—	100·00	100·30	100·59	100·86	101·11	101·34	101·57
—	—	—	—	—	—	100·00	100·28	100·55	100·80	101·03	101·26
—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·27	100·51	100.74	100·97
—	—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·24	100·47	100·70
—	—	—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·23	100·45
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·22

b) Ammoniumkarbonat-Verfahren. Die oxydierte salzsaure und von Sulfaten freie Lösung des Erzes wird zur Trockne verdampft (bei vorsichtiger Regulierung der Flamme kann dies unmittelbar im Becherglase auf dem Sandbade oder in der Porzellanschale auf dem Drahtnetze geschehen) und der Rückstand in salzsäurehaltigem, warmem Wasser gelöst. Man setzt alsdann Salmiak (auf je 1 g Erz etwa 5 g hinzu) und verdünnt mit Wasser so stark, daß auf je 1 g Erz wenigstens $^1/_4$ Liter Flüssigkeit kommt. Hierauf neutralisiert man den größten Teil der freien Säure mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Man setzt letztere so lange hinzu, bis eine beginnende Trübung der Flüssigkeit entstanden ist. Sollte statt deren ein bleibender Niederschlag entstanden sein, so setzt man einige Tropfen Essigsäure hinzu und wartet das Wiederauflösen des Niederschlages ab. Nunmehr erhitzt man langsam zum Sieden und unterhält das Kochen so lange, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Der sich rasch absetzende, aus basischem

Eisen- und Aluminiumchlorid sowie Phosphorsäure bestehende Niederschlag wird, da er sich kaum auswaschen läßt, ohne durchs Filter zu gehen, durch partielle Filtration (s. Verfahren a) von der Flüssigkeit getrennt. War die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht farblos, sondern gelblich, so hatte man entweder nicht genügend neutralisiert oder zu viel Essigsäure zum Auflösen des etwa entstandenen Niederschlages gebraucht. Man fügt alsdann vor dem Filtrieren unter Umrühren noch einige Tropfen Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, läßt absitzen und filtriert. Ammoniakgeruch darf nicht wahrnehmbar sein oder der Überschuß ist wegzukochen.

Das bei richtiger Ausführung schwach saure und farblose Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert (um eine Ausscheidung von Manganoxydhydrat zu verhüten), in einer Porzellanschale über freiem Feuer auf einen kleinen Rest eingedampft und noch heiß mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Ein hierbei etwa noch entstehender Niederschlag (von Eisenoxyd und Tonerde) wird rasch abfiltriert.

c) Sulfatverfahren. Dieses von Kessler (Zsch. anal. Ch. **11**, 258) herrührende Verfahren hat vor den vorher beschriebenen den Vorzug, daß sich der Niederschlag sehr gut auswaschen läßt. In der oxydierten sauren Lösung wird die freie Säure mit Ammoniak größtenteils abgestumpft, worauf man mit Ammoniumkarbonat vollkommen neutralisiert, zuletzt (unter Umrühren) durch tropfenweisen Zusatz aus einer Bürette bis zur beginnenden Trübung. Selbst wenn sich ein kleiner Niederschlag abgesetzt hat, aber die Flüssigkeit noch tiefbraun ist, und wenn sie deutlich, aber schwach sauer reagiert, ist kein Ausfallen der Monoxyde zu befürchten. Auf Zusatz von Ammoniumsulfat (1 g für 1 g Eisen) fällt jetzt in der Kälte basisches Eisensulfat von brauner Farbe (wie die des Hydroxydes) aus. Ist der Niederschlag heller gefärbt, so deutet das auf ungenaue Neutralisation, und Eisen bleibt gelöst. Der sehr voluminöse Niederschlag läßt sich anfänglich schlecht filtrieren, aber sehr gut auswaschen und geht nicht durchs Filter. Die Tonerde bleibt zum Teil in der Lösung, kann aber durch nachträglichen Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniumacetat und Kochen vollständig abgeschieden werden. Auch hier ist die partielle Filtration gut anzuwenden.

d) Zinkoxydverfahren. Eine je nach dem Mangangehalt verschieden große Menge (bei Eisenerzen 1—2 g, bei Manganerzen $1/_2$ g) der Probe wird in Salzsäure gelöst, vom Rückstand abfiltriert, im Erlenmeyerkolben unter Kochen mit Kaliumchlorat oder Wasserstoffsuperoxyd vollständig oxydiert und nach erfolgtem Wegkochen überschüssigen Chlors mit kaltem Wasser im Meßkolben verdünnt bis fast auf 400 bzw. 800 ccm, je nach der Menge des auszufällenden Eisenoxydes. Dann setzt man in Wasser aufgeschlämmtes, fein verriebenes Zinkoxyd

nach und nach in mehreren Portionen und unter fortwährendem Durchschütteln so lange zu, bis plötzlich der Eisenoxydhydratniederschlag gerinnt. Läßt man jetzt absitzen, so ist die über ihm stehende Flüssigkeit wasserklar. Nach dem Auffüllen bis zur Marke und gehörigem Durchschütteln wird partiell filtriert, wie oben angegeben.

e) Ätherverfahren. Das oben S. 10 f. bei der Trennung von Eisenoxyd und Tonerde beschriebene Rothesche Ätherverfahren ist auch für die Abscheidung des Eisens von Mangan sehr vorteilhaft zu verwenden.

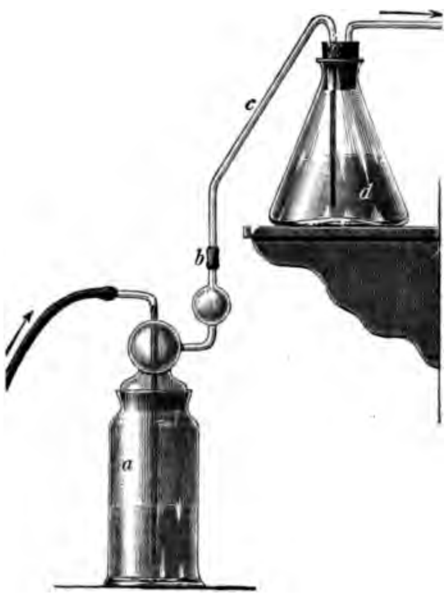
Abscheidung des Mangans. a) Fällung als Mangansuperoxyd. Man bedient sich hierzu entweder des Broms, des Bromwassers bzw. nach Wolff (Zsch. anal. Chem. **22**, 520) der Bromluft oder auch des Wasserstoffsuperoxydes. Die Filtrate neutralisiert man, wenn sie stark sauer sind, nahezu mit Ammoniak oder Natriumkarbonat, konzentriert sie durch Eindampfen bis auf etwa 250 ccm und setzt zu der auf 50° abgekühlten Flüssigkeit einige Tropfen Brom oder so viel Bromwasser, bis sie vollkommen gelb erscheint, und erwärmt anfangs gelinde, später bis zum Kochen; der Zusatz von Oxydationsmitteln wird wiederholt, bis die Flüssigkeit durch Bildung einer Spur Übermangansäure rötlich gefärbt erscheint. Letztere wird durch wenige Tropfen Alkohol reduziert, der abfiltrierte Niederschlag anfangs mit salzsäurehaltigem Wasser (1 Vol. HCl auf 99 Vol. Wasser), dann mit reinem Wasser ausgewaschen, geglüht und in Manganoxyduloxyd übergeführt. Hat man größere Mengen Niederschlag zu glühen, so darf man zuerst nur gelinde erhitzen und erst nach dem Verkohlen des Filters starke Hitze geben.

Stammt das Filtrat von einer Fällung mit Natriumacetat oder hat man mit Natriumkarbonat neutralisiert, enthält es also fixes Alkali, so kann der Niederschlag nicht durch bloßes Glühen für die Wägung vorbereitet werden. Man löst ihn vielmehr in Salzsäure und fällt ihn in einer Porzellan- oder Platinschale kochend mit Natriumkarbonat als kohlensaures Manganoxydul, das nach sorgfältigem Auswaschen durch Glühen in Oxyduloxyd übergeführt und gewogen wird. Dabei ist sowohl das Filtrat als das Waschwasser auf etwa nicht gefälltes bzw. durchs Filter gegangenes Mangan zu prüfen. Durch Eindampfen beider Flüssigkeiten zur Trockne und Lösen in siedendem Wasser ist der kleine, in den meisten Fällen zu vernachlässigende Rest zu gewinnen, auf einem kleinen Filter zu sammeln und mit der Hauptmenge des Niederschlages zu glühen.

Viel bequemer ist die Wolffsche Fällungsmethode mit Bromluft. Ein durch Wassertrommelgebläse erzeugter Luftstrom geht durch eine Bromwasser enthaltende Waschflasche *a* (Fig. 2), auf deren Boden sich Brom befindet, tritt dann mit Bromdampf geschwängert durch die mög-

lichst kurze Gummischlauchverbindung *b* in die Röhre *c* ein und streicht durch die sehr stark ammoniakalisch gemachte, nicht eingedampfte Manganlösung, die sich in der großen Erlenmeyerschen Kochflasche *d* befindet. Die abgehenden Dämpfe gelangen mittels einer Rohrleitung ins Freie. Wenn die schwarzbraunen Flocken des Manganniederschlages sich scharf abgeschieden in der Flüssigkeit zeigen und letztere bei durchfallendem Lichte nur noch bräunlich bis gelblich von sehr fein verteiltem Niederschlag erscheint, so ist die Fällung beendet. Die Flüssigkeit muß nach der Fällung noch ammoniakalisch sein; man setze deshalb vor derselben einen ziemlichen Überschuß von Ammoniak hinzu; dann hat man weder die Bildung von Bromstickstoff noch eine unvollständige Fällung zu befürchten. In der Regel genügt zur Fällung von schon ziemlich bedeutenden Mengen Mangan (Braunstein, Eisenmangan) etwa 15 bis 20 Minuten langes Durchleiten. Nach beendeter Fällung vertauscht man die Bromflasche mit einer solchen, die ammoniakalisches Wasser enthält, und läßt etwa 15 Minuten lang einen lebhaften Luftstrom durch die Flüssigkeit streichen, welcher zurückgehaltenes Gas (Stickstoff?, Brom) austreibt; auch wird der Niederschlag sehr feinflockig und setzt sich gut ab. Man filtriert dann sofort und benutzt dabei, um anderen Beschäftigungen nachgehen zu können, den Kaysserschen Heber mit Kugelventil, der bei der Fällung als Zuleitungsrohr diente, wäscht mit kaltem Wasser aus, glüht und wägt.

Fig. 2.



Statt Wind durch den Apparat zu treiben, kann man natürlich auch mit der Wasserluftpumpe einen Luftstrom hindurchsaugen.

Das Mangansuperoxyd ist jederzeit durch Kieselsäure, welche das Ammoniak aus den Wänden der Glasgefäße gelöst hat, sowie bei Anwesenheit von Kobalt, Nickel, Zink und alkalischen Erden auch durch diese verunreinigt, weshalb vor der Wägung eine Reinigung des Niederschlages erforderlich ist. Man löst ihn deshalb in Salzsäure und Natriumthiosulfat oder schwefliger Säure, verjagt durch Kochen die schweflige Säure, neutralisiert nahezu mit Ammoniak, setzt einen Überschuß von

Ammoniumacetat und etwas Essigsäure hinzu und bringt die Lösung in eine Druckflasche, welche davon nur bis zu $^1/_2$ oder $^2/_3$ erfüllt werden darf. Hierauf leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, verschließt und verbindet die Flasche und erhitzt sie 1—$1^1/_2$ Stunden auf 80—90°, wodurch Kobalt, Nickel und Zink als Sulfide ausfallen. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Verjagen des Schwefelwasserstoffes und Versetzen mit viel Ammoniak wird abermals mit Brom gefällt. Die Kieselsäure, welche von neuem in den Niederschlag eingegangen ist, wird nach dem Wägen als Manganoxyduloxyd durch Lösen und Eindampfen abgeschieden und in Abzug gebracht.

Chrom ist ohne Einfluß auf die Richtigkeit der Ergebnisse.

b) Abscheidung als Schwefelmangan. Obwohl wenig beliebt, verdient dieses Verfahren wegen der Genauigkeit der Trennung des Mangans von den alkalischen Erden (und wegen der Freiheit des Niederschlages von Kieselsäure) doch vielfach den Vorzug vor der Fällung als Superoxyd; die Verbindung muß aber als grünes Sulfid gefällt werden.

Die essigsaure Lösung des Manganoxyduls wird nach der Abscheidung der Sulfide von Kobalt, Nickel und Zink kochend heiß mit einem großen Überschusse von Ammoniak und, ohne Unterbrechung des Kochens, ebenfalls im Überschusse mit gelblichem Schwefelammonium versetzt, wodurch sofort wasserfreies grünes Mangansulfid ausfällt. Nach weiterem, einige Minuten andauerndem Kochen und Absitzen wird sofort filtriert und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthält zwar noch kleine, aber unbedeutende Mengen Mangan. Diese können nur durch Abdampfen der Lösung, Verjagen der Ammonsalze, Lösen in Salzsäure und Fällen mit Brom gewonnen werden.

Der noch feuchte Sulfidniederschlag wird mit dem Filter in den Tiegel gebracht, das Papier bei niedriger Temperatur verbrannt, an der Luft zu Oxyduloxyd oxydiert und endlich bis zu gleichbleibendem Gewicht etwa 30 Minuten stark geglüht.

Das schwefelammoniumhaltige Filtrat wird mit Salzsäure erwärmt und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Dann können in der Flüssigkeit die alkalischen Erden wie gewöhnlich bestimmt werden.

c) Fällung als Ammonium-Manganphosphat nach Gibbs (Zsch. anal. Ch. 7, 101). Durch Böttger (Ber. 1900, 33, 1019) ist das Verfahren so verbessert worden, daß es rasch, einfach und genau ausführbar ist. In der neutralen Lösung wird die 5—10-fache molekulare Menge des vorhandenen Mangansalzes eines Ammoniumsalzes, z. B. Salmiak, gelöst, die Lösung in einer Porzellan- oder Platinschale zum Sieden erhitzt und mit einem beträchtlichen Überschuß von Dinatrium-

phosphat in 12-proz. Lösung versetzt. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$MnCl_2 + NH_4Cl + Na_2HPO_4 = Mn(NH_4)PO_4 + 2NaCl + HCl.$$

Die entstehende Säure, welche die Fällung unvollständig macht, wird durch Ammoniak abgestumpft und die Erwärmung bis zur Umwandlung des amorphen Niederschlages in Krystalle (perlglänzende, blaßrote Schuppen) fortgesetzt, abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen bis der Ablauf keinen glühbeständigen Rückstand mehr hinterläßt, mit dem Filter naß in den Platintiegel gebracht, zuerst schwach, dann über dem Gebläse heftig geglüht, um alle Ammoniaksalze zu entfernen und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Chrom. Chromhaltige Eisenerze lassen sich in Salzsäure lösen, Chromeisensteine nur durch Schmelzen aufschließen (vgl. den nächsten Abschnitt). Von ersteren verwendet man 2 g, von letzteren $^1/_2$ g zur Analyse. Das äußerst fein geriebene und durch Leinwand gebeutelte Chromerz wird nach Spüller und Kalman (Chem.-Ztg. **17**, 880, 1207, 1360; **21**, 3) mit 5—6 g Ätznatron in einem Silberschälchen innigst gemischt, mit 3—4 g Natriumsuperoxyd überschichtet und über einer leuchtenden Flamme erhitzt. Die Temperatur muß so allmählich gesteigert werden, daß nach 5 Minuten der Rand des Ätznatrons und nach weiteren 10 Minuten erst die ganze Masse fließt; dann schmilzt man noch 1 Stunde über leuchtender Flamme, läßt die Schmelze abkühlen und laugt mit Wasser aus. Das Natriumsuperoxyd greift auch die Silberschälchen stark an, weshalb sie häufig durch Nickeltiegel ersetzt werden. Für den Fall, daß die Nickelverbindungen für die Arbeit störend sein sollten, empfiehlt Mc Kenna (Eng. and Min. Journ. 1898, 607) Kupfertiegel. Bei manganarmen Proben ist die Lösung gelb bis braun, bei manganreichen grün bis blaugrün gefärbt von Natriummanganat, welches man durch Zusatz von 0,3—0,6 g Natriumsuperoxyd in sehr kleinen Portionen zerstört, bis die Lösung von Natriumchromat rein gelb gefärbt ist. Den Überschuß von Natriumsuperoxyd zerstört man durch Einleiten von Kohlensäure während einer Stunde und einviertelstündiges Stehenlassen in der Wärme. Ist die Aufschließung vollständig, so hat der Rückstand flockiges Aussehen. Mc Ivor und Dittmar (Chem. News 1900, **82**, 97) schmelzen gleiche Teile Borax und Natrium-Kaliumkarbonat zusammen, geben in 4 g Schmelze 0,5 g feingeriebenes Erz und erhitzen in der Bunsenflamme bis das Erz gelöst ist. Nach dem Erkalten schmilzt man nochmals mit 2—5 g Natrium-Kaliumkarbonat, gießt die Schmelze in eine Platinschale und löst in heißem Wasser. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Bleiacetat als Bleichromat.

War das Erz in Salzsäure gelöst worden, so kann man entweder das Eisen nach dem Ätherverfahren (S. 10 ff.) abscheiden, die verdünnte

Lösung von Aluminium-, Mangan- und Chromchlorid, oder auch nach Carnot (Zsch. anal. Chem. **29**, 336) die ursprüngliche Lösung bei 100° mit einigen Kubikzentimetern Wasserstoffsuperoxyd versetzen, mit Ammoniak übersättigen und zum Kochen erhitzen; während die anderen Oxyde ausfallen, bildet sich Ammonchromat als klare, gelbe Lösung. Man läßt absitzen, dekantiert die Lösung, löst den Niederschlag in Säure und wiederholt das Verfahren. Die Reaktion wird durch Umschütteln des Kolbens beschleunigt. Im Filtrate wird nach schwachem Ansäuern die Chromsäure mittels Wasserstoffsuperoxydes reduziert, erhitzt, behufs Verhinderung teilweiser Wiederoxydation durch einen Rest des Wasserstoffsuperoxydes beim Zusatze von Ammon jenes durch kurzes Einleiten von Schwefelwasserstoff zerstört und nun das Chromoxyd durch Ammoniak kochend gefällt, filtriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Zink. Nicht nur die Kiesabbrände, sondern auch viele Brauneisensteine, besonders die aus Kiesen entstandenen und die Erzeugnisse magnetischer Aufbereitung gemischter Erze (gerösteter oder roher Spat) enthalten häufig Zink, das nicht selten Veranlassung zu recht unliebsamen Betriebsstörungen gibt durch Bildung großer Gichtschwämme. Trotzdem ist die in den Erzen enthaltene Zinkmenge noch gering, und ihre Bestimmung gehört nicht zu den leichtesten Aufgaben.

Der gewöhnlich eingeschlagene Weg besteht darin, daß man das Zink nach der Abscheidung des Eisenoxydes und der Tonerde nach dem Acetat- oder dem Sulfatverfahren aus erwärmter essigsaurer Lösung durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt. In saurer Lösung sollen Kobalt und Nickel gelöst bleiben, doch ist dies nicht vollkommen der Fall, und eine scharfe Trennung von dem Zink hat ihre bedeutenden Schwierigkeiten. Man muß sich dann durch wiederholte Fällung des aufgelösten Schwefelzinkes helfen.

Dagegen gelingt es leicht, einen rein weißen Niederschlag von Schwefelzink zu erhalten, wenn man nach Hampe in ameisensaurer Lösung fällt. Durch Kinder (St. u. E. **16**, 675) ist das Verfahren für Eisenerze ausgearbeitet worden. Diese enthalten häufig neben Zink auch Blei, welches vorher mit Schwefelsäure ausgefällt wird, so daß man mit schwefelsauren Lösungen zu arbeiten hat. Unter Berücksichtigung dieses Metalles verfährt man wie folgt: 5 g Erz werden in einer geräumigen bedeckten Porzellanschale mit wenig Wasser aufgeschlämmt und mittels Salzsäure zur Lösung gebracht, der 20—25 ccm verdünnte Schwefelsäure (100 ccm Schwefelsäure 1,84 spez. Gew. auf 200 ccm Wasser) zugesetzt werden. Die Lösung wird eingedampft, bis die Schwefelsäure abraucht. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in Wasser und filtriert den Niederschlag, welcher das schwefelsaure Blei enthält, ab. In das auf 300—400 ccm verdünnte Filtrat leitet man Schwefelwasser-

stoff bis zur Sättigung, filtriert etwa ausgeschiedenes Schwefelkupfer ab und gibt zu dem Filtrate hiervon 25 ccm von ameisensaurer Ammonlösung und 15 ccm Ameisensäure. Wenn die Schwefelsäuremenge nicht größer war, wie angegeben, so fällt bei etwaigem Zinkgehalte das Schwefelzink schön flockig und fast weiß nieder. Ist der Schwefelsäurezusatz erheblich größer gewesen, so stumpft man den größten Teil vor der Zugabe von ameisensaurem Ammon mit Ammoniak ab. Ist der Zinkgehalt bedeutend, so ist es ratsam, noch einige Zeit Schwefelwasserstoff in die erwärmte Lösung einzuleiten. War das erhaltene Schwefelzink schön weiß ausgefallen, so kann es nach dem Auswaschen mit schwach ameisensaurem Schwefelwasserstoffwasser in verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Verjagen des Salzsäureüberschusses mit kohlensaurem Natron gefällt als Zinkoxyd oder aber unmittelbar als Schwefelzink zur Wägung gebracht werden. Wenn das Schwefelzink der ersten Fällung dunkel gefärbt erscheint, so wird die salzsaure Lösung der Sulfide mit Ammoniak neutralisiert bis zur alkalischen Reaktion, erwärmt, mit Ameisensäure angesäuert, 15 ccm freie Ameisensäure hinzugefügt und mit Schwefelwasserstoff gefällt, wie oben angegeben.

Soll der Niederschlag als Schwefelzink gewogen werden, so ist es zur Verhütung jeder Oxydation beim Glühen ratsam, diese Operation in einem Schiffchen im Verbrennungsrohre unter Überleiten von Schwefelwasserstoff vorzunehmen. Will man dagegen Zinkoxyd zur Wägung bringen, so löst man das Schwefelzink in Salzsäure, fällt aus der sauren Lösung mit Natriumkarbonat in der Kälte und erhält einen großflockigen, beim darauffolgenden Sieden sich nicht mehr verändernden, aber sich rasch absetzenden Niederschlag. Dieser hält zwar infolge seiner gallertartigen Beschaffenheit hartnäckig Salze zurüek, läßt sich aber sehr gut filtrieren, so daß man ihn trotzdem durch viermaliges Dekantieren und fünfzehnmaliges Auswaschen auf dem Filter in einer Stunde ganz rein erhält. Durch Glühen wird er in Zinkoxyd übergeführt.

Nickel und ***Kobalt.*** Beide zusammen fällt man aus den eisen- und tonerdefreien Filtraten von der Zinkfällung mit Schwefelammonium aus; ist Mangan zugegen, so fällt dieses mit nieder. Behandelt man den Niederschlag mit sehr verdünnter Salzsäure (1 : 6), so löst sich das Schwefelmangan; die Sulfide von Kobalt und Nickel bleiben zurück. Sie werden abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und als Oxydul gewogen oder elektrolytisch als Metalle niedergeschlagen und gewogen. Auf alle Fälle ist der geglühte Niederschlag auf einen Rückhalt an Eisen und Mangan zu prüfen. Eine Trennung beider ist sehr selten erforderlich, zumal Kobalt nicht häufig in bestimmbaren Mengen in Eisenerzen enthalten ist. Ist eine Trennung unumgänglich, so erfolgt sie mittels Kaliumnitrites in bekannter Weise.

Das Verfahren von Moore (Ch. N. 65, 75), bestehend im Aufschließen mittels Kaliumbisulfits, Vertreiben der Schwefelsäure durch Ammonkarbonat, Trennen von Eisen durch Lösen der Schmelze, Fällen mit Schwefelwasserstoff, Überführen in Sulfat und elektrolytische Fällung als Metall ist umständlich.

Kalk und ***Magnesia*** finden sich in den Filtraten von der Manganfällung. Sollen sie bestimmt werden, so bedient man sich zur Abscheidung des Eisenoxydes und der Tonerde natürlich nicht des Zinkoxydes. Kalk wird in bekannter Weise als Oxalat, Magnesia als Phosphat bestimmt.

Baryt ist in den Erzen fast stets als Schwerspat, in Manganerzen (Psilomelanen) zuweilen als Vertreter des Manganoxyduls, in den Hochofenschlacken als Schwefelbaryum enthalten. Im ersten und letzten Falle finden wir ihn beim unlöslichen Rückstand bezw. der Kieselerde und trennen ihn von ihr durch Aufschließen mit Natriumkarbonat. Im zweiten Falle wird er nach dem Ausfällen des Kalkes mit Schwefelsäure abgeschieden.

Alkalien. Die Bestimmung dieser nimmt man, wie es bei Silikaten stets geschieht, in der durch Aufschließen mit Flußsäure von der Kieselsäure befreiten Substanz vor; alle Fällungen sind mit Ammonsalzen zu bewirken, so daß man schließlich nach dem Verjagen der letzteren die fixen Alkalien übrig behält und als Sulfate gemeinsam wägt. Die Trennung erfolgt mittels Platinchlorides. Man wird kaum in die Lage kommen, sie zu bestimmen, es sei denn in Brennmaterialaschen (bes. von Holzkohlen) oder in Hochofenschlacken vom Holzkohlenbetriebe.

Von den nur in geringen Mengen vorkommenden Verunreinigungen der Eisenerze können

Kupfer, Blei, Arsen und ***Antimon*** in einer und derselben Probe bestimmt werden. Ihrer geringen Menge wegen nimmt man 10 g Erz in Arbeit, löst es in Salzsäure unter wiederholtem Zusatze geringer Mengen Salpetersäure, filtriert vom Rückstande ab, engt durch Abdampfen ein und entledigt sich der größten Menge des Eisens nach dem Ätherverfahren. Der Rückstand wird mit Alkalikarbonat aufgeschlossen, die Kieselsäure abgeschieden, das Filtrat aber mit der Lösung der Chloride vereinigt eingedampft, wobei sich das Arsenchlorid verflüchtigt, mit Salzsäure aufgenommen und in Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fällt man die zu bestimmenden Metalle bei 70° mit Schwefelwasserstoff. Den abfiltrierten und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschenen Niederschlag digeriert man mit erwärmtem Schwefelnatrium und trennt so das Schwefelantimon von den anderen beiden Sulfiden.

Die Schwefelantimonlösung versetzt man in einem Becherglase mit Salzsäure, scheidet dadurch das Sulfid ab, läßt es absitzen, dekantiert

die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, bringt etwa mitgerissene Niederschlagsteilchen in das Becherglas zurück, versetzt mit Salzsäure und oxydiert unter Erwärmen mit Kaliumchlorat. Nachdem man die Lösung von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert hat, fällt man unter Erwärmen von neuem mit Schwefelwasserstoff Schwefelantimon, filtriert, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, bringt den Niederschlag in einen Porzellantiegel, das Filter aber tränkt man mit Ammonnitrat und verbrennt es; die Asche wird mit dem Niederschlage vereinigt.

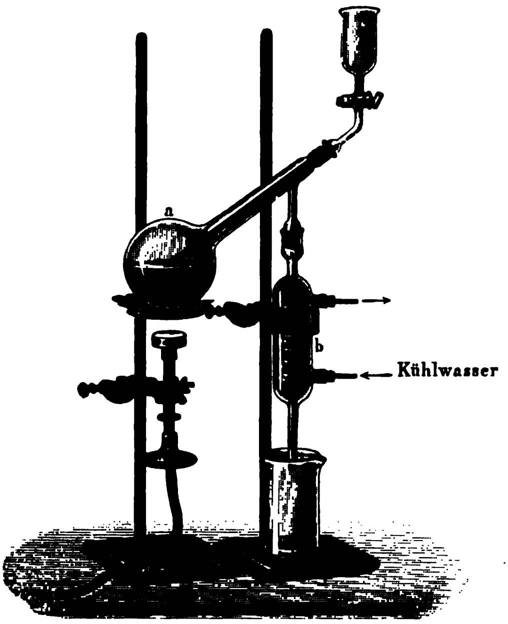
Der trockene Niederschlag wird wiederholt mit Salpetersäure befeuchtet und zur Trockne erhitzt, endlich geglüht und als antimonsaures Antimonoxyd gewogen.

Das Verfahren ist nicht ganz genau, da mit dem Arsenchlorid auch geringe Mengen Antimonchlorid verflüchtigt werden. Sind Arsen und Antimon nebeneinander zu bestimmen, so wird die Lösung des Erzes mit Natriumhypophosphit (in fester Form) versetzt und zum Sieden erhitzt, um das Eisenchlorid zu reduzieren und die Ausscheidung großer Mengen Schwefel beim nachfolgenden Fällen der vier Metalle mit Schwefelwasserstoff zu vermeiden. Nachdem man die Sulfide von Arsen und Antimon mittels Schwefelnatriums von denen des Bleies und Kupfers getrennt und sie oxydiert hat, versetzt man die Lösung mit Weinsteinsäure und fällt die Arsensäure mit Magnesiamischung und Ammoniak als arsensaure Ammoniakmagnesia; nach vierundzwanzigstündigem Stehen wird die Lösung abfiltriert, der Niederschlag geglüht und gewogen. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrate fällt man das Antimon von neuem mit Schwefelwasserstoff und bestimmt es, wie oben angegeben.

Das beim Ausziehen von Arsen- und Antimonsulfid zurückgebliebene Schwefelblei und Schwefelkupfer löst man in Salpetersäure, setzt ein paar Tropfen Schwefelsäure hinzu, dampft stark ein und läßt nach Zusatz von Alkohol das Bleisulfat absitzen; es wird als solches gewogen. Aus der Kupfersulfatlösung kann das Metall entweder wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt und durch Verbrennen des noch feuchten Filters bei sehr niedriger Temperatur und Glühen des Niederschlages in Kupferoxyd übergeführt und gewogen oder noch besser und einfacher elektrolytisch abgeschieden werden. Für Laboratorien, die nicht auf elektrolytische Arbeiten eingerichtet sind, ist Ullgreens höchst einfacher Apparat (Zsch. anal. Ch. 7, 442) zu empfehlen; er besteht aus einer kleinen Platinschale, einem 100 mm langen, 30—40 mm weiten und an einem Ende mit Schweinsblase zugebundenen Stück Glasrohr und einem 25 mm breiten Streifen Zinkblech. Der letztere wird so gebogen, daß das eine Ende auf dem Arbeitstisch aufliegt und die Platinschale trägt, während das andere tief in das Glasrohr taucht, in welchem

sich gesättigte Kochsalzlösung befindet. Bringt man nun die Kupferlösung in die Schale und taucht das in eine Bürettenklemme gespannte Glasrohr in erstere so tief ein, daß die Blase noch 6—8 mm vom Schalenboden entfernt bleibt, so beginnt sofort die Ausscheidung des Kupfers; nach 1—2 Stunden ist sie vollendet, wovon man sich durch Prüfung mit Ammoniak oder Schwefelwasserstoffwasser versichert. Das Auswaschen der Schale mit Wasser muß ohne Unterbrechung des Stromes vorgenommen und so lange fortgesetzt werden, bis keine Bläschen mehr sich an der Schale entwickeln. Nach zweimaligem Ausspülen mit 95-prozentigem Alkohol und darauf mit Äther trocknet man die Schale 5 Minuten im Luftbad und wägt.

Fig. 3.



Hat man sich zur Trennung der Metalle Kupfer, Blei und Antimon vom Eisen des Ätherverfahrens bedient, so ist das Arsen in einer besonderen Erzprobe zu bestimmen, wozu sich die Destillationsmethode nach Ledebur vorzüglich eignet; man benutzt sie auch dann, wenn Arsen allein zu bestimmen ist.

10 g Erz werden in einem Becherglase mit 120 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) unter wiederholtem Umschwenken in der Kälte digeriert, dann 2—4 ccm Brom zugefügt, erst gelinde, dann stärker erwärmt, bis

fast alles Brom verflüchtigt ist, die klare Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Den Durchlauf vereinigt man mit der Hauptlösung in dem Kolben *a* (Fig. 3) des Destillierapparates (ein anderer, weniger zerbrechlicher Kolben wird von Kleine (St. u. E. **24**, 248) angegeben), fügt die Lösung von 15 g arsenfreiem Eisenchlorür in 60 ccm Salzsäure, spez. Gew. 1,124, hinzu und erhitzt vorsichtig mit ausgebreiteter Flamme (Kronenbrenner oder Mastescher Brenner) zum Sieden. Ist die Flüssigkeit bis auf 40 ccm abdestilliert, so läßt man nochmals 50 ccm Salzsäure zufließen und destilliert wieder bis auf 40 ccm ab. In der Vorlage hat man sämtliches Arsenchlorür in Salzsäure, aus welcher das Arsen bei etwa 70° mit Schwefelwasserstoff ausgefällt wird. Nach vollständigem Absitzen, das einige Stunden erfordert, filtriert man ab, wäscht bis zu neutraler Reaktion mit Wasser aus, spritzt den Niederschlag vom Filter, löst unter Erwärmen mittels 20 ccm gesättigter Ammoniumkarbonatlösung das Schwefelarsen, während der ausgeschiedene Schwefel zurückbleibt, gießt durch das vorher benutzte Filter, um hängengebliebene Reste von Schwefelarsen abzulösen, wäscht das Filter aus, schlägt das Sulfid durch Salzsäure nieder, fügt Schwefelwasserstoffwasser hinzu oder leitet kurze Zeit Schwefelwasserstoffgas ein, läßt absitzen und filtriert durch ein getrocknetes und gewogenes Filter. Nachdem dies bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion ausgewaschen ist, trocknet man Filter und Niederschlag, läßt im Exsikkator erkalten und wägt das Arsentrisulfid. Es enthält 60,93 Proz. Arsen.

Phosphorsäure. Die zur Bestimmung der Phosphorsäure heute allein in Anwendung stehende Methode ist die der Abscheidung mit Molybdänsäure als Ammoniumphosphordodekamolybdat, $12 MoO_3, PO_4(NH_4)_3$, welche bei sachgemäßer Ausführung Ergebnisse hat, die zu den schärfsten der analytischen Chemie gehören. Trotzdem wird nicht selten mit Recht Klage geführt, daß die Bestimmungen verschiedener Chemiker beträchtliche Unterschiede aufweisen. Um vor Fehlern sicher zu sein, ist es nötig, die Bedingungen zu kennen, unter denen die Abscheidung erfolgt; eine genaue Zusammenstellung derselben und die Bestätigung früherer Untersuchungen von Fresenius und vielen Anderen lieferte Hundeshagen (Zsch. anal. Ch. **28**, 141), nach welchem die Voraussetzungen für die vollständige Fällung folgendermaßen präzisiert werden können:

1. Freie Salzsäure, Schwefelsäure, sehr große Mengen freier Salpetersäure (mehr als 80 Moleküle auf 1 Molekül Phosphorsäure) und Salze mehrbasischer Säuren (Schwefel- und Borsäure) verhindern die vollständige Ausfällung der Verbindung.

2. Freie Salpetersäure in geringeren Mengen (26 bis 80 Moleküle auf 1 Molekül Phosphorsäure) verzögert die Abscheidung.

3. Noch geringere Mengen freier Salpetersäure als 26 Moleküle und Salze einbasischer Säuren (Chloride, Bromide) wirken nicht störend.

4. Ammoniumnitrat beschleunigt die Abscheidung derart, daß bei Anwesenheit von mehr als 0,5 g dieses Salzes die Verbindung schon nach einigen Minuten ausfällt, wenn nicht bloß sehr geringe Mengen Phosphorsäure vorhanden sind.

5. Hohe Temperatur beschleunigt die Ausfällung. Selbst falls in 100 ccm Flüssigkeit nur 50 mg Phosphorsäure enthalten sind, entsteht bei Siedehitze der Niederschlag augenblicklich, besonders wenn man kräftig rührt oder die Gefäßwände mit dem Glasstabe reibt. Der in der Hitze erzeugte Niederschlag ist krystallinisch, setzt sich rascher ab und läßt sich besser auswaschen als der in der Kälte entstandene.

6. Die angewendete Menge der Molybdänsäure muß doppelt so groß sein als die zur Bildung der Verbindung erforderliche, also 24 Moleküle auf 1 Molekül Phosphorsäure betragen.

7. Kaltes Wasser, sehr verdünnte Säuren und Ammonsalzlösungen lösen den Niederschlag in geringem Maße.

Ferner ist zu beachten, daß vor der Fällung die Kieselsäure vollständig abgeschieden sein muß, weil diese mit Molybdänsäure einen ganz ähnlichen Niederschlag gibt wie die Phosphorsäure, so daß bei Anwesenheit der ersteren zu viel gefunden wird, und daß die Lösung nicht niedrigere Oxydationsstufen des Phosphors enthält, welche sich der Fällung entziehen. Sie sind vorher zu Phosphorsäure zu oxydieren. Der bei 130 bis 150° getrocknete Niederschlag hat die Formel $12\,MoO_3,\ PO_4(NH_4)_3$ und enthält 3,753 Phosphorpentoxyd = 1,639 Proz. Phosphor.

Die Ausführung der Phosphorsäurebestimmung erfolgt in nachstehender Weise:

Man löst je nach dem Phosphorsäuregehalt 1—10 g Erz (Thomasschlacken 0,5 g, Minette, Bohnerze, Rasenerz, Puddelschlacke 1 g, andere Brauneisenerze, Roteisenerze, Magnetite mit mittlerem Phosphorsäuregehalt 5 g, Erze für Bessemerroheisen 10 g) in konz. Salzsäure, dampft zweimal zur Trockne, nimmt das Eisen mit 10—20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 auf, verdünnt, filtriert und wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser aus; die Lösung soll bei 1 g Erz nicht über 20 ccm, bei größeren Mengen nicht über 50 ccm betragen. Man setzt nun Ammoniak bis zur Neutralisation und 1 g Ammoniumnitrat hinzu, erhitzt zum Kochen und fällt (je nach der Menge der Phosphorsäure) mit 25 bis 50 ccm Molybdänsäurelösung (deren Bereitung in dem Kapitel über Handelsdünger beschrieben ist). Nach halbstündigem Stehen bei 70 bis 80° ist die Ausscheidung vollendet. Man kann nun filtrieren und mit salpetersäurehaltigem Wasser (50 ccm Säure spez. Gew. 1,4 auf

1 Liter) bis zum Verschwinden der Eisenreaktion auswaschen. Da der Niederschlag aber Spuren Eisen mit Hartnäckigkeit zurückhält, ist es ratsam, nach v. Reis (St. u. E. 8, 827) die Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest abzuhebern und dann erst den Niederschlag mit salpetersaurem Waschwasser aufs Filter zu bringen, sowie beim Waschen die Filterränder besonders zu berücksichtigen. Dann reinigt man den Niederschlag noch durch Auftröpfeln von 15 ccm Zitratlösung (10 g Zitronensäure mit 100 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,91 auf 1 Liter verdünnt) mittels einer Pipette und löst ihn endlich mit wenig verdünntem und erwärmtem Ammoniak. Die Lösung wird im Fällungsgefäß aufgefangen, um auch die darin zurückgebliebenen Reste aufzunehmen, und das Filter mit $2^1/_2$-prozentigem Ammoniak ausgewaschen. Dann setzt man Salzsäure zur Lösung, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich nur noch langsam wieder löst, fügt 2 ccm Magnesiamischung und $^1/_3$ des ganzen Volumens Ammoniak hinzu, rührt $^1/_2$ Minute gut um und läßt 15 Minuten absitzen. Bei sehr geringen Phosphorsäuremengen dauert dies länger; auf jeden Fall hat man zu warten, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar ist. Man filtriert nun, wäscht mit verdünntem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus, bringt das feuchte Filter in einen Platintiegel, verbrennt es bei sehr niedriger Temperatur, glüht, bis der Niederschlag weiß ist (zuletzt kurze Zeit heftig) und wägt das Magnesiumpyrophosphat. Sollte dasselbe nicht ganz weiß sein, so feuchtet man es mit wenigen Tropfen Salpetersäure an, verdunstet diese sehr vorsichtig, glüht wieder und wägt.

Ist das Erz arsenhaltig, so macht sich eine Änderung des vorstehenden Verfahrens nötig, da neben der Phosphorsäure auch Arsensäure mit Magnesiamischung ausfällt. Erreicht der Arsengehalt nur einen geringen Betrag, so braucht man auf ihn nicht Rücksicht zu nehmen; denn die arsensaure Ammoniakmagnesia erfordert viel längere Zeit zur vollständigen Ausscheidung (mindestens 12 Stunden); ist dagegen die Arsenmenge größer, so daß angenommen werden muß, das Ammoniummagnesiumphosphat sei damit verunreinigt, so löst man den abfiltrierten Niederschlag mit Salzsäure, wäscht das Filter bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion nach, fällt in der Lösung bei 70° mit Schwefelwasserstoff Schwefelarsen, filtriert ab, zerstört im Filtrat unter Eindampfen den Schwefelwasserstoff durch ein wenig Kaliumchlorat und fällt von neuem mit Magnesiamischung.

Aus titanhaltigen Erzen ist die Titansäure vor der Fällung mit Molybdänsäurelösung abzuscheiden, weil sie mit dieser ebenfalls einen Niederschlag gibt. Man schmilzt die Probe mit der vierfachen Menge Natriumkaliumkarbonat, löst die Schmelze in Wasser, wobei die Titansäure zurückbleibt, filtriert, säuert mit Salzsäure an, dampft zur Trockne

behufs Abscheidung der mitgelösten Kieselsäure und verfährt dann weiter, wie oben angegeben.

Anstatt den Molybdänniederschlag in Magnesiumpyrophosphat überzuführen, kann man ihn auch nach Finkener unmittelbar wägen. Zu diesem Zwecke sammelt man die ammoniakalische Lösung desselben nebst den Waschwassern in einem geräumigen Porzellantiegel, dampft ein, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, setzt verdünnte Salpetersäure zu bis zur vollständigen Fällung des Salzes und dampft weiter ein. Der hinterbleibende dickliche Rückstand wird nun über einem Schälchen aus Asbestpappe oder über einem Drahtnetz erst ganz gelinde und, wenn er nicht mehr schäumt, stärker (auf 130—150°) erhitzt. Sobald ein über den Tiegel gedecktes kaltes Uhrglas nach einer halben Minute keinen Beschlag mehr zeigt, sind alle Ammonsalze vertrieben. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen. Der Niederschlag hat dann den S. 26 angegebenen Gehalt an Phosphorsäure.

Schwerspathaltige Erze erfordern nach v. Jüptner unbedingt ein Aufschließen des Rückstandes und Vereinigung von dessen Lösung mit der Hauptlösung, da sich in ihm beträchtliche Mengen Phosphor, zuweilen größere als in der Hauptlösung, finden.

Schwefelsäure und ***Schwefel.*** Beide werden zusammen bestimmt, da für den Hochofenprozeß die Form, in welcher der Schwefel im Erze sich findet, gleichgültig ist.

Die Ausfällung von geringen Mengen Schwefelsäure aus eisenchloridreichen Lösungen erfolgt nicht leicht vollständig und ergibt meist unreine Niederschläge (vgl. Bd. I, S. 274); man verfährt deshalb, anstatt das Erz in Salzsäure (nötigenfalls mit Salpetersäurezusatz) zu lösen, folgendermaßen: 3 g Erz mischt man mit der gleichen Menge Natriumkarbonat, dem der zehnte Teil Kalisalpeter beigemengt ist, erhitzt es in einem Platintiegel, anfänglich schwach, dann allmählich steigend bis zum Schmelzen, in dem man es einige Zeit erhält, läßt erstarren, löst mit heißem Wasser, trennt die allen Schwefel als Schwefelsäure enthaltende Lösung vom Rückstande durch Filtrieren, wäscht aus, dampft behufs Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, nimmt mit Salzsäure und heißem Wasser auf, filtriert von der Kieselsäure ab, wäscht bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion, fällt die Schwefelsäure in Siedehitze mit Chlorbaryum, läßt absitzen, filtriert, wäscht aus, bis der Durchlauf nicht mehr auf Chlor reagiert, bringt den noch feuchten Niederschlag in den Tiegel, verbrennt das Filter am Platindraht, fügt die Asche zum Niederschlag, erhitzt recht vorsichtig, glüht und wägt das Baryumsulfat.

Titansäure. Die Bestimmung dieses wegen seines häufigen Vorkommens in schwedischen und norwegischen Magnetiten Aufmerksamkeit

erfordernden Stoffes ist umständlich, durch die Äthertrennung aber immerhin erleichtert worden.

Ledebur gibt folgendes Verfahren an, das sich ziemlich verbreiteter Anwendung erfreut.

5 g Erz werden in Salzsäure gelöst. Ein Teil der Titansäure geht in Lösung; der andere bleibt im Rückstande. Die Lösung unterwirft man der Trennung mit Äther, wie oben (S. 10 und 11) beschrieben ist. Die vom Eisen befreite Lösung der Chloride enthält neben der Phosphorsäure auch die Titansäure, letztere z. T. flockig ausgeschieden. Der Rückstand wird mit Kaliumnatriumkarbonat aufgeschlossen, die Kieselsäure abgeschieden, durch Filtrieren getrennt, geglüht, mit Flußsäure verjagt und ein etwa verbleibender kleiner Rückstand von Titansäure durch erneutes Schmelzen mit Kaliumnatriumkarbonat gelöst. Die Lösung der kleinen Schmelze vereinigt man mit der der vorigen und der Lösung der Chloride, scheidet nach dem Acetatverfahren den kleinen, bei der Äthertrennung zurückgebliebenen Eisenoxydrest, Tonerde, Phosphorsäure und Titansäure von den übrigen Chloriden, filtriert und wäscht heiß aus, schmilzt den Niederschlag mit Natriumkaliumkarbonat, löst die Schmelze in Wasser, führt so alle Phosphorsäure und einen Teil der Tonerde in Lösung über und behält Eisenoxyd, den andern Teil der Tonerde sowie die Titansäure im Rückstande. Nach Trennung desselben durch Filtrieren und Auswaschen von der Lösung wird er getrocknet, das Filter verbrannt und abermals, jetzt aber mit der 12-fachen Menge Kaliumbisulfat geschmolzen, bis in der Schmelze ungelöste Teile nicht mehr zu sehen sind. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in kaltem Wasser, leitet behufs Reduktion des Eisenoxydes Schwefelwasserstoff ein, wobei sich unter Umständen etwas Schwefelkupfer oder Schwefelplatin abscheidet, das man abfiltriert, und kocht nun die noch stark nach Schwefelwasserstoff riechende Lösung in einem Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Trichter eine Stunde lang. Sollte trotz des Trichters, welcher das meiste Wasser kondensiert, die Flüssigkeit zu stark eindampfen, so ist von Zeit zu Zeit mit Wasser zu verdünnen. Die Titansäure scheidet sich aus, wird abfiltriert, rein ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Wolframsäure. In eigentlichen Eisenerzen kommt Wolframsäure wohl kaum vor; dagegen kann die Aufgabe vorliegen, sie in Wolframiten zu bestimmen. Der schwierigste Teil ist gewöhnlich das Aufschließen dieses Minerales, welches aber sehr leicht von statten geht, wenn man nach Hempel (Zsch. anorg. Ch. 3, 193) 1 Teil feingeriebenes Erz mit 4 Teilen Natriumsuperoxyd in einem Silbertiegel zusammenschmilzt, wodurch man in wenig Minuten eine in Wasser lösliche Schmelze erhält. Man filtriert die Natriumwolframatlösung von dem Rückstande ab, zer-

setzt sie mit überschüssiger heißer Salpetersäure in Siedehitze, läßt absitzen, filtriert, wäscht gut aus, glüht und wägt. Mit niedergefallene Kieselsäure wird durch Flußsäure verjagt, von neuem geglüht und die übrig gebliebene Wolframsäure von neuem gewogen. Ist Zinnsäure anwesend, so schmilzt man jedoch das Gemisch beider Säuren mit Cyankalium, löst in Wasser, filtriert das reduzierte Zinn ab und fällt die Wolframsäure abermals mit Salpetersäure aus.

Bei Anwesenheit von Arsensäure und Phosphorsäure wird nach Bullnheimer (Chem.-Ztg. 1900, **24**, 870) dem Natriumsuperoxyd etwa 3 g Ätznatron zugefügt, in der Lösung der Schmelze etwa vorhandene Mangansäure mit Wasserstoffsuperoxyd reduziert. Die Hälfte der abfiltrierten Lösung versetzt man mit 20 g Ammonnitrat, läßt Kieselsäure und Zinnsäure sich absetzen und fällt nun mit Magnesiamischung. Läßt man Kiesel- und Zinnsäure nicht vorher absitzen, so fällt der Niederschlag wolframhaltig. Die ammoniakalische Lösung wird mit Salpetersäure schwach angesäuert, kalt mit 20 bis 30 ccm Merkuronitratlösung (200 g + 20 ccm konz. Salpetersäure auf 1 l) versetzt, nach einigen Stunden die Säure mit Ammoniak fast abgestumpft, nach vollständigem Absitzen filtriert, mit merkuronitrathaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Kohlensäure zu bestimmen ist selten erforderlich; wenn doch, so erfolgt es durch Ermittelung des Gewichtsverlustes, den das Erz oder der Zuschlag im Fresenius-Willschen Apparate beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure erleidet (vgl. auch Bd. I, S. 170 über ein genaueres Verfahren zur Bestimmung von Kohlensäure).

Die Analyse **der Zuschläge** weicht nicht von der der Erze ab; für die Bestimmung von Kalk bezw. Magnesia sind der hohen Gehalte wegen entsprechend kleine Einwagen zu machen, für die übrigen, meist nur in kleinen Mengen vorhandenen Stoffe aber größere Mengen (1—3 g) in Arbeit zu nehmen.

Die Analyse **der Schlacken** hat gleichfalls nur wenig Besonderheiten. Eisenreiche Schlacken von den Frischprozessen sind wie schwerlösliche Erze zu behandeln. Thomasschlacken enthalten viel Phosphorsäure und werden nach dem Gehalte an dieser gehandelt; ihre Bestimmung ist deshalb sehr häufig auszuführen. Man verfährt mit entsprechend kleinen Proben, wie oben S. 26 beschrieben ist. Bei der großen Zahl von Phosphorsäurebestimmungen ist die Schleudermaschine gut zu verwenden. Von besonderer Bedeutung ist die Bestimmung der in Ammonzitrat löslichen Phosphorsäure, doch darf bezüglich dieser auf das Kapitel über Düngemittel verwiesen werden.

Eine nicht selten vorkommende Arbeit ist die volle Analyse von Hochofenschlacken, die ganz nach den Regeln der Silikatanalyse

ausgeführt wird. Eine besondere Bestimmung erfordert der als Baryum-, Calcium- und Mangansulfid in ihnen auftretende Schwefel; sie erfolgt nach der Schwefelwasserstoffmethode, wie unten bei Roheisen beschrieben ist.

Ein sehr abgekürztes, wenn auch nicht ganz genaues, so doch in der Regel genügendes Verfahren zur Bestimmung der hauptsächlichsten Bestandteile einer Hochofenschlacke gibt Textor (Journ. of anal. and appl. Ch. **7**, 25; St. u. E. **14**, 39 u. 178) an. Das Wesentliche ist, daß drei Proben abgewogen werden, um mehrere Stoffe gleichzeitig bearbeiten zu können. Probe I 1,325 g für Kalk und Magnesia; Probe II 0,5 g für Kieselsäure und Tonerde; Probe III 0,5 g für Schwefel. Probe I und II werden mit je 25 ccm heißem Wasser versetzt und zum Sieden erhitzt, hierauf 25 bezw. 10 ccm Salzsäure (1 : 1) zugefügt und bis zur völligen Zerlegung der Schlacke gekocht, wobei man durch Rühren die Abscheidung der gallertartigen Kieselsäure verhindert. Beide Proben oxydiert man hierauf mit einigen Tropfen Salpetersäure, verdampft II zur Trockne und erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen, I aber verdünnt man mit kaltem Wasser auf 300 bis 350 ccm, versetzt allmählich (damit das Chlorammonium die Magnesia in Lösung hält) mit 25 ccm konzentriertem Ammoniak und füllt in einem Meßkolben auf 530 ccm auf; dann wird partiell filtriert und 250 ccm Filtrat = 0,625 g Schlacke für die Magnesia-, 200 ccm = 0,5 g Schlacke für die Kalkbestimmung aufgefangen. Beide Filtrate erhitzt man in Bechergläsern zum Sieden, setzt 25 bezw. 20 ccm Ammoniumoxalatlösung zu, kocht einige Sekunden, kühlt die Magnesiaprobe in kaltem Wasser, filtriert inzwischen den Niederschlag der Kalkprobe ab, wäscht aus, spritzt ihn vom Filter, löst in Schwefelsäure und titriert mit Kaliumpermanganat.

Die Magnesiaprobe füllt man auf 300 ccm auf, filtriert durch ein trockenes Filter 240 ccm = 0,5 g Schlacke ab und gießt in ein mit 10 ccm Natriumphosphatlösung und 10 ccm konzentriertem Ammoniak beschicktes Becherglas. Zur Beschleunigung der Fällung wird während 10 Minuten Luft durch die Flüssigkeit getrieben.

Inzwischen ist Probe II genügend lange erhitzt. Man kühlt das Glas rasch an der Luft und erwärmt den Rückstand gelinde mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure. Währenddem filtriert man den Magnesianiederschlag, wäscht aus, bringt das nasse Filter in den Platintiegel, erhitzt gelinde bis nach erfolgter Verkohlung des Filters, dann stark und glüht den Niederschlag zum Wägen. Probe II wird jetzt mit heißem Wasser verdünnt, aufgekocht, die Kieselsäure abfiltriert und ausgewaschen, das Becherglas 4—5 mal mit heißem Wasser ausgespült und dieses Wasser für sich filtriert, die Kieselsäure von den Becherglaswänden auf das Filter gebracht, die nassen Filter im Tiegel erhitzt, verascht, geglüht

und gewogen. Aus den vereinigten Filtraten fällt man die Tonerde mit geringem Überschusse von Ammoniak, filtriert durch Saugen ab, wäscht aus, glüht den nassen Niederschlag und wägt. Die geringen Mengen Eisenoxyd werden als Tonerde gerechnet. Ist der Eisengehalt größer, so wird eine besondere Probe gelöst, darin das Eisen titrimetrisch bestimmt und von der Tonerde in Abzug gebracht. Mangan befindet sich z. T. beim Magnesianiederschlag. Für manganreiche Schlacken eignet sich das Verfahren nicht. In Probe III bestimmt man den Schwefel, indem 150 ccm heißes Wasser, etwas Stärkelösung, 15 ccm Jodlösung (1 ccm = 1,0 Proz. S), hierauf 30 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt und mit Jodlösung zu Ende titriert wird.

b) Maßanalyse.

Eisen. Die maßanalytische Bestimmung des Eisens erfolgt entweder durch Reduktion oder durch Oxydation mittels einer Titerflüssigkeit. Da die meisten Eisenerze Oxyde oder doch etwas oxydhaltig sind (selbst die Spate sind davon nicht immer frei), auch beim Lösen die Oxydation nur durch besondere Vorsichtsmaßregeln ausgeschlossen werden kann, somit jederzeit dem Titrieren eine Reduktion vorausgehen muß, falls eine Oxydations-Methode in Anwendung kommen soll, so zieht Verfasser das oben zuerst genannte Verfahren, d. h. die Zinnchlorür-Methode, allen anderen vor. Da aber auch die Chamäleon-Methode und die Kaliumbichromatmethode viele Anhänger haben, so mögen auch diese beschrieben werden. Wir wenden uns zuerst zur

a) Zinnchlorür-Methode. Bei der Unsicherheit der Titerstellung mit Eisendraht (vgl. die Arbeiten von Lunge, Bd. I, S. 122)[1]) ist es ratsam, von chemisch reinem Eisenoxyd oder einem Eisenerz von genau festgestelltem Eisengehalte auszugehen. Ersteres kann nach Wdowiszewski (St. u. E. 1901, **21**, 816) hergestellt werden. Einfacher ist es, in einem reinen Eisenerz, das man sich in größerer Menge verschafft, den Eisengehalt gewichtsanalytisch festzustellen und für jede Titerstellung 5 g zu lösen, auf 100 ccm aufzufüllen und je 20 ccm = 1 g Erz zu verwenden. Magnetit, der vollständig trocken bleibt, ist dem Roteisenstein, welcher in gepulvertem Zustande immerhin etwas Feuchtigkeit anzieht, vorzuziehen. Eisenchloridlösung von bekanntem Eisengehalt auf Vorrat herzustellen, ist nicht ratsam, da sie nicht ganz unveränderlich ist. — Man löst das Erz in konzentrierter Salzsäure, oxydiert mit Kaliumchlorat und

[1]) Die von mir in Bd. I, S. 122 ff. gegebene Darstellung ist durch meine neuesten Arbeiten (Zsch. angew. Chem. 1904, 265 ff.) erweitert und teilweise überholt worden. G. L.

kocht alles freie Chlor sorgfältig weg. Hierfür bedarf man: 1. einer Zinnchlorürlösung, von der 1 ccm nahezu 1 ccm Eisenchloridlösung reduziert. Sie wird durch so lange andauerndes Erhitzen granulierten Zinnes mit konzentrierter Salzsäure, bis kein Wasserstoff sich mehr bildet, und durch Verdünnen mit 9 Vol. verdünnter Salzsäure (1 : 2) erhalten; 2. einer Lösung von Jod in Jodkalium, die etwa 10 mg Jod in 1 ccm enthält. 1 Vol. derselben entspricht ungefähr $^2/_5$ Vol. Zinnchlorür. Man stellt nun einmal den Wirkungswert der Jodlösung zum Zinnchlorür und dann den des letzteren zum Eisenchlorid fest. Die Umsetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$Fe_2\,Cl_6 + Sn\,Cl_2 = Sn\,Cl_4 + 2\,Fe\,Cl_2.$$

Der Titer ist ein empirischer, weil Zinnchlorürlösung nicht unveränderlich ist. Man schützt sie vor rascher Oxydation dadurch, daß man sie in einer Standflasche mit Tubus und Abflußvorrichtung am Boden aufbewahrt, die oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche mit der Leuchtgasleitung in Verbindung steht. Die Titration findet in fast siedender, stark saurer Lösung statt. Da gegen das Ende hin die Reaktion langsam verläuft, so muß man dem Zinnchlorür Zeit zur Einwirkung lassen. Manche Chemiker begnügen sich mit dem Eintritte der Entfärbung als Index; sicherer und genauer ist es, einen geringen Überschuß an Zinnchlorür zuzusetzen und nach dem Verdünnen und Abkühlen unter Zusatz von Stärkekleister den Überschuß mit Jodlösung zurückzumessen.

Da bei dieser Methode zweckmäßig etwas größere Eisenmengen verwandt werden, so löst man 2,5—5 g Erz in Salzsäure, prüft mit Ferridcyankalium auf Eisenoxydul, oxydiert, wenn nötig, mit Kaliumchlorat, verjagt das freie Chlor vollständig, füllt auf 100 ccm auf und verwendet je 20 ccm, also 0,5 bezw. 1 g Erz für jede Probe, von denen eine als Vorprobe behandelt wird, d. h. man schreitet beim Zusatze der Titerflüssigkeit von Kubikzentimeter zu Kubikzentimeter fort, bis die Entfärbung eingetreten ist, ohne Rücksicht darauf, ob man nicht zuletzt mit nur einigen Zehnteln hätte auskommen können. Bei den anderen Proben gibt man dann auf einmal soviel Kubikzentimeter zu, als sicher verbraucht werden, und titriert mit Zehnteln zu Ende, endlich mit Jodlösung den geringen Überschuß zurück.

Anstatt zurück zu titrieren, kann man auch nach Zengelis (Ber. **1901**, **34**, 2046; St. u. E. 1901, **21**, 983) das Ende der Reaktion durch eine Tüpfelprobe mit Natriummolybdatlösung feststellen. Der geringste Überschuß von Zinnchlorür reduziert das Molybdat unter Blaufärbung.

b) Die Chamäleon-Methode. Die intensiv rote Lösung des Kaliumpermanganates (Chamäleon) wird durch Reduktion bekanntlich entfärbt. Jeder geringste Rest unreduzierten Salzes färbt aber die Flüssigkeit

noch deutlich rot. Benutzt man zur Reduktion ein Eisenoxydulsalz, z. B. Ferrosulfat, so verläuft die Umsetzung nach folgender Gleichung:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Kennt man nun den Gehalt der Lösung an Permanganat, so läßt sich aus der zur Oxydation des Eisensulfates verbrauchten Menge auf die Menge des Eisensalzes schließen. Bei der Anwendung verfährt man so, daß man eine Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalte mit Chamäleonlösung bis zum Eintritt der Rötung versetzt und nun aus der verbrauchten Menge den Wirkungswert des Reagens bestimmt. Man kann dann mit seiner Hilfe jede unbekannte Menge Eisen oxydieren und berechnen (vgl. Bd. I, S. 116 ff.).

Die gewöhnlich zur Anwendnng kommende Lösung enthält 5 g Kaliumpermanganat im Liter. Sie wurde früher als sehr veränderlich angesehen, sodaß ihr Wirkungswert nach Verlauf mehrerer Tage immer von neuem festgestellt werden müßte; in Wirklichkeit hält sie sich viele Monate lang unverändert, wenn sie nach der Bereitung gekocht und dann vor Licht geschützt aufbewahrt wird. Durch das Kochen geht die Veränderung, welche sich sonst über lange Zeit erstreckt, auf einmal vor sich und setzt sich nicht weiter fort (vgl. Bd. I, S. 117). Es steht deshalb nichts im Wege, anstatt eines empirischen Titers derselben den normalen bezw. $^1/_{10}$-normalen Titer (1 ccm = 5,588 mg Fe) zu geben. Die Berichtigung desselben wird dann natürlich nach dem Kochen vorgenommen.

Die Titerstellung soll möglichst unter denselben Verhältnissen erfolgen wie die Anwendung des Verfahrens. Die geeignetste Titersubstanz wäre hier somit Eisen selbst, und man hat früher zu diesem Zwecke als reinste Form des Eisens sogenannten Blumendraht verwendet, unter der Annahme, daß dieser = 99,7 oder 99,8 Proz. reinen Eisens anzunehmen sei. Es ist aber durch die Arbeiten von Treadwell (Lehrb. d. quant. chem. Anal.) und Lunge (namentlich Zsch. angew. Ch. 1904, 265) nachgewiesen worden, daß diese Annahme durchaus nicht stichhaltig ist und daß der Wirkungswert von Blumendraht häufig sogar über 100 Proz. Fe beträgt, da Si, P, S, C ebenfalls reduzierend auf Chamäleon wirken. Man müßte also mindestens das angeblich ganz reine, durch Elektrolyse hergestellte Eisen verwenden, wie es Classen, Treadwell, Skrabal u. a. tun (Bd. I, S. 124). Nicht allein ist aber dieses Präparat sehr schwer zugänglich, da es stets mittels eines umständlichen und teuren Apparates frisch hergestellt und sofort verwendet werden muß, sondern es ist, wie u. a. Lunge a. a. O. gezeigt hat, keineswegs mit Sicherheit als wirklich chemisch reines Eisen anzusehen. Man wird daher besser von einer unbedingt sicheren Ursubstanz ausgehen,

als welche Lunge a. a. O. die reine Soda und Sörensen (Zsch. anal. Ch. 36, 639; 42, 333; vgl. Bd. I, S. 101) das nach seiner Vorschrift von Kahlbaum dargestellte chemisch reine, trockene und nicht hygroskopische Natriumoxalat empfehlen. Lunge stellte mittels reiner Soda erst eine Normalsalzsäure, dann mittels dieser eine Natronlauge oder besser Barytlösung, damit wieder eine Oxalsäurelösung und endlich mittels dieser die Chamäleonlösung her. Er hat sich aber überzeugt, daß man sich in der Tat auf die Reinheit des nach Sörensen hergestellten Natriumoxalates vollständig verlassen kann, dessen Anwendung sich viel einfacher und direkter gestaltet, indem man es ohne weiteres abwägen kann (für ganz genaue Bestimmungen allerdings besser nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbad-Trockenschrank), worauf man es in Wasser auflöst, verdünnte Schwefelsäure zusetzt und bei 70° mit Chamäleon austitriert. 0,1 g des Natriumoxalats entspricht 14,91 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung[1]).

Man kann auch, wenn man will, als Grundlage für spätere Titrierungen den Wirkungswert eines bestimmten Vorrates von Blumendraht mittels einer vorher durch Natriumoxalat eingestellten Chamäleonlösung feststellen und später diesen Draht nach gehöriger Reinigung zur Einstellung neuer Chamäleonmengen benutzen. Man muß aber, wie Treadwell und namentlich Lunge a. a. O. gezeigt haben, bei der Auflösung des Eisens genau dieselben Bedingungen der Verdünnung und Erhitzung einhalten, da sonst durch ungleiche Entfernung der Kohlenwasserstoffe u. s. w. erhebliche Verschiedenheiten im Resultate herauskommen.

Man verfährt daher am besten stets wie folgt. Man löst den Draht in einem mit dem Aufsatze von Contat-Göckel (Bd. I, S. 123, Fig. 39) versehenen Kolben von 150 ccm Inhalt in 50 ccm Wasser plus 5 ccm konz. Schwefelsäure unter längerem Kochen (nicht nur auf dem Wasserbade!) auf. Vorher verjagt man die Luft aus dem Kolben durch Eintragen von etwas Natriumbikarbonat in die saure Lösung. Während des Erkaltens tritt aus dem Aufsatze Bikarbonatlösung in den Kolben zurück und entwickelt mehr Kohlensäure, sodaß der Sauerstoff stets ausgeschlossen bleibt. Nach dem Erkalten kann man die Flüssigkeit direkt mit halbnormaler (1 ccm = 0,004 g Sauerstoff = 0,02794 Fe) oder zehntelnormaler (1 ccm = 0,0008 g Sauerstoff = 0,005588 g Fe) Chamäleonlösung austitrieren, was immer viel sicherer als Verdünnen mit (jedenfalls ausgekochtem!) Wasser und Titrieren eines aliquoten Teiles der Lösung ist. Für halbnormale Lösung wird man am besten ca. 1 g,

[1]) Ich verwende jetzt in meinem Laboratorium ausschließlich diese Methode, nachdem ich sie als unbedingt die einfachste, zugleich aber auch genaueste und sicherste aller Titerstellungen für Chamäleonlösungen gefunden habe. G. L.

für zehntelnormale Lösung ca. 0,2 g Eisendraht auflösen und wird dies mindestens dreimal wiederholen.

Die Ausführung der Eisenbestimmung in Erzen erfolgt am besten und richtigsten in schwefelsaurer Lösung; wenn irgend möglich, löst man daher das Erz in Schwefelsäure, und zwar, da ohnehin meist eine Reduktion erforderlich ist, ohne Abschluß der Luft. Gelingt die Lösung auf diese Weise nicht, so löst man in Salzsäure und verjagt diese durch Eindampfen mit Schwefelsäure. Rasenerze sind von ihrem Gehalt an organischen Verbindungen, Kohleneisensteine von ihrer Kohlensubstanz vorher durch Rösten zu befreien. Diese Lösung von 0,5—1 g Erz wird dann mittels eines Stückchens eisen- und kohlenstofffreien Zinkes, zweckmäßig unter Beigabe eines Stückes Platindraht oder -blech, reduziert, bis mit Rhodankalium keine Reaktion mehr eintritt, mit ausgekochtem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und in Mengen von je 20 ccm titriert.

Vielfach wird die Verwendung von Zinkstaub zur Reduktion empfohlen, da er augenblicklich wirkt; dann darf aber die Lösung nicht neutral sein, weil sich aus einer solchen Eisenoxydulhydrat und Oxydhydrat ausscheidet; großer Säureüberschuß ist ebenfalls vom Übel, denn er verlangsamt die Reaktion. Der Eisengehalt des Zinkstaubes muß bekannt sein.

Nach Carnegie (Zsch. anal. Ch. **28**, 616) bedeckt man den Boden eines engen Becherglases mit Zinkstaub, der durch Musselin gebeutelt ist, und gibt ein bekanntes Volumen Eisenoxydlösung zu, welche zuvor mit Ammoniak fast vollständig neutralisiert wurde. Nach kräftigem Umschütteln versetzt man dann mit einer bekannten Menge verdünnter Schwefelsäure und schüttelt aufs Neue. (Die Reihenfolge muß eingehalten werden.) Zur Entnahme eines aliquoten Teiles der reduzierten Lösung senkt man ein umgekehrtes Filter, d. i. ein am unteren Ende mit Musselin und Filtrierpapier überbundenes Glasrohr in die Flüssigkeit und entnimmt aus ihm mit der Pipette die erforderliche von Zinkstäubchen freie Menge. Jones (Transact. of the Amer. Instit. of Mining Engineers 1889) füllt ein unten mit Musselinfilter versehenes Glasrohr mit Zinkstaub, der durch ein 40 bis 60-Maschensieb gegangen ist, und gießt die Lösung hindurch. Ein besonders zu dem Zweck eingerichteter Apparat (Zsch. anal. Ch. **29**, 597) faßt 300 g Zink, was für 60 Titrationen ausreicht.

Die umständliche Herstellung einer schwefelsauren Lösung läßt häufig von ihrer Anwendung absehen und zur Titration in salzsaurer Lösung greifen. Die Titration einer Eisenchlorürlösung in Gegenwart freier Salzsäure erfordert aber gewisse Vorsichtsmaßregeln, damit nicht etwas Chamäleon unter Freiwerden von Chlor und Bildung von Wasser zerlegt

($KMnO_4 + 8HCl = KCl + MnCl_2 + 5Cl + 4H_2O$), der Eisengehalt also zu hoch gefunden wird. Arbeitet man ohne großen Säureüberschuß bei niedriger Temperatur und titriert in sehr verdünnter Lösung, so ist die Gefahr nicht groß; auch nimmt man eine etwaige Zerlegung von Kaliumpermanganat leicht am Chlorgeruche wahr. Man kann aber auch die salzsaure rasch in fast ganz schwefelsaure Lösung überführen, indem man mit festem Natriumkarbonat das Eisenoxyd zum größten Teile ausfällt und in Schwefelsäure wieder löst. Dann erst wird mit Zink reduziert.

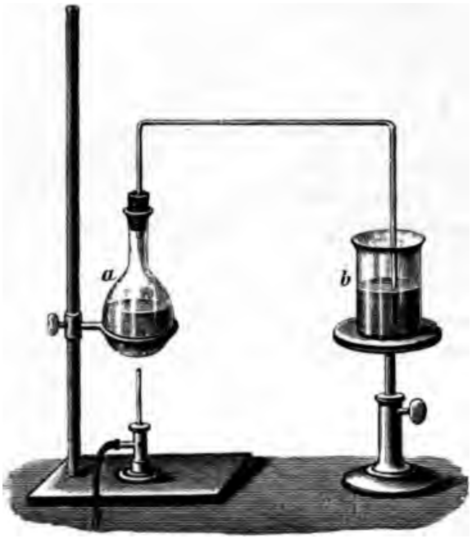
Entschließt man sich zur Titration in salzsaurer Lösung, so kann man auch Nutzen ziehen von der rasch verlaufenden Reduktion mittels Zinnchlorürs und braucht nicht das ungleich langsamer wirkende Zink anzuwenden. Man bedient sich dann des Verfahrens von Kessler (Poggendorffs Ann. **95**, 204), bezw. der Abänderung desselben von Reinhardt (St. u. E. **4**, 704; **9**, 584); man löst das Erz in Salzsäure, erhitzt bis zum Sieden, setzt Zinnchlorür bis zur Entfärbung zu und nimmt den Überschuß desselben mit 60 ccm einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid weg. Hat man dann noch 60 ccm einer sauren Mangansulfatlösung zugesetzt und stark verdünnt, so kann man mit derselben Genauigkeit wie in schwefelsaurer Lösung arbeiten. — Das entstehende Eisenchlorid färbt die Lösung gelb, wodurch die erste schwache Rosafärbung etwas verdeckt wird, bezw. bräunlich ausfällt. Man erhält jedoch eine reine Rosafärbung durch Zufügen von Phosphorsäure, welche das gelbe Eisenchlorid in farbloses Eisenphosphat überführt. Reinhardts Lösungen haben folgende Konzentrationen: Kaliumpermanganat 6 g, Quecksilberchlorid 50 g, Zinnchlorür 30 g Zinn in je 1 l. Die Mangansulfatlösung enthält $66^2/_3$ g Mangansulfat, $333^1/_3$ ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,3) und 133 ccm konzentrierte Schwefelsäure im Liter.

Bei Anwendung des vorbeschriebenen Verfahrens führt man die Titerstellung zweckmäßig in derselben Weise aus, d. h. man stellt sich aus Eisenoxyd oder Erz (s. o. unter a) eine Eisenchloridlösung von bekanntem Werte her, reduziert mit Zinnchlorür u. s. w.

c) Die Kaliumbichromatmethode. Die Unannehmlichkeit, Chamäleon nicht ohne weiteres bei salzsaurer Eisenlösung verwenden zu können, seine große Empfindlichkeit gegen organische Stoffe, die in manchen Erzen vorkommen (Rasenerze) und gegen andere Kohlenwasserstoffe (aus Eisen), wodurch die Ergebnisse ebenfalls ungenau ausfallen, hat der gegen diese Einflüsse unempfindlichen Bichromatlösung vielfach Eingang verschafft. Sie verwandelt in saurer Lösung Eisenoxydul gleichfalls in Oxyd nach folgender Gleichung: $6FeO + 2CrO_3 = 3Fe_2O_3 + Cr_2O_3$. Ein ihr anhaftender Übelstand ist die Notwendigkeit der Tüpfelprobe,

da in der durch Chromsalz grüngefärbten Lösung das Ende der Reaktion nicht erkannt werden kann. Man löst das Erz in Salzsäure, reduziert mit Zink oder Zinnchlorür unter Beseitigung des Überschusses mit Quecksilberchlorid, verdünnt hinlänglich, säuert mit verdünnter Schwefelsäure stark an und titriert, wobei man zunächst (in der Vorprobe) nach Zusatz von je 1 ccm einen Tropfen Eisenlösung mit einem Tropfen Ferridcyankaliumlösung in Berührung bringt; sobald derselbe nicht mehr im geringsten grün wird, sondern rein gelb bleibt, ist die Oxydation beendet. In einer zweiten und dritten Probe titriert man gegen das Ende hin mit $^1/_{10}$ ccm fertig.

Fig. 4.



Die Titerlösung, welche sich unverändert beliebig lange aufbewahren läßt, stellt man aus geschmolzenem und zerfallenem Kaliumbichromat her, von dem 4,909 g in 1 l Wasser gelöst werden. 1 ccm oxydiert dann 5,588 mg Eisen. Die Richtigkeit des Titers wird vor der Verwendung zweckmäßig mittels Eisenlösung kontrolliert.

d) Eisenoxyd neben Eisenoxydul. Auf Grund der Kenntnis vorstehender Methoden ist es leicht, die beiden Oxydationsstufen des Eisens nebeneinander zu bestimmen. Man hat nur nötig, das Erz unter Ausschluß des Sauerstoffes zu lösen und in der Lösung einmal mittels Chamäleon oder Bichromat das Oxydul und ein zweites Mal mit Zinnchlorür das Oxyd festzustellen, oder man löst eine Portion unter Luftabschluß behufs Bestimmung einer Oxydationsstufe und in einer zweiten, nachher zu reduzierenden oder zu oxydierenden den Gesamteisengehalt.

Das Lösen der Erze unter Luftausschluß nimmt man zweckmäßig so vor, wie es von Jahoda (Zschr. angew. Ch. 1889, 87) für die Titerstellung des Kaliumpermanganates mit Eisendraht geschieht. In den Lösungskolben *a* (Fig. 4) bringt man zum Erz eine kleine Menge Natriumbikarbonat, gibt die Säure darauf und schließt ihn mit einem Stopfen, der ein zweimal gebogenes Glasrohr trägt. Das freie Ende des Rohres taucht in ein Becherglas *b* mit verdünnter Natriumbikarbonatlösung. Nach beendetem Lösen erkaltet der Kolben, und aus dem Becherglase tritt Flüssigkeit in ihn ein. Wenige Tropfen genügen, um eine Kohlensäureentwickelung hervorzurufen, die jedes weitere Nachfließen verhindert. Dieser Vorgang wiederholt sich noch einige Male in aller Ruhe, so daß man die Vorrichtung sich selbst überlassen kann. Genau nach demselben Prinzip, aber viel bequemer arbeitet man mit dem S. 35 erwähnten und Bd. I S. 123 abgebildeten Contat-Göckelschen Aufsatz.

Mangan. Die gebräuchlichsten Titrationsverfahren für Mangan gründen sich auf nachstehende, von Guyard zuerst für den vorliegenden Zweck verwendete Reaktion: $3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2$.

Da jedoch das Mangansuperoxyd infolge seines stark sauren Charakters große Neigung hat, mit Manganoxydul salzartige Verbindungen, z. B. nach der Formel $MnO, 5\,MnO_2$ zu bilden, so verläuft die Umsetzung niemals genau nach der oben gegebenen Gleichung; man kann deshalb den Wirkungswert der Titerflüssigkeit nicht berechnen, sondern nur durch Versuch feststellen.

Der Titration mit Chamäleon geht bei einer Anzahl Methoden eine Abscheidung von Mangansuperoxyd voraus, das dann wieder in entsprechende Lösung gebracht wird; bei anderen wird unmittelbar der durch Ausfällung des Eisenoxydes gewonnenen Manganlösung die Titerflüssigkeit zugesetzt, bei einer dritten Klasse ein Überschuß derselben zurücktitriert. Im Nachstehenden sei nur die brauchbarste und vom Verein deutscher Eisenhüttenleute als Normalmethode angenommene ausführlich beschrieben.

Die von Nic. Wolff modifizierte Volhardsche Methode (St. u. E. **11**, 377) ist eine der am angenehmsten auszuführenden, da jede Filtration wegfällt. Grundsätzlich muß alles Mangan als Oxydul und alles Eisen als Oxyd in salzsaurer Lösung vorhanden sein. Das Eisenoxyd wird mit Zinkoxyd und das Mangan bei Gegenwart des Eisenniederschlages aus der auf 80° erwärmten Flüssigkeit durch Chamäleonlösung gefällt.

Die Titerlösung enthält 9 g Kaliumpermanganat im Liter. Verliefe die Reaktion genau nach der Gleichung, so müßte für eine genau abgemessene Menge (z. B. 30 ccm) Titerlösung nach dem Reduzieren durch Salzsäure und Neutralisieren mit Zinkoxyd genau $^2/_3$ (also 20 ccm)

zur Fällung des Mangansuperoxydes verbraucht werden. Zahlreiche, mit verschieden starken Titerlösungen, zu verschiedenen Zeiten und in mehreren Laboratorien vorgenommene Untersuchungen haben aber ergeben, daß auf 100 ccm reduzierter Titerlösung nur 66 ccm — anstatt 66,66 — verbraucht werden[1]). Hiernach wird der Mangantiter der Lösung berechnet, nachdem ihr Wirkungswert mittels Eisen, Erz oder Natriumoxalat festgestellt ist.

Ausführung: Von Erzen und Schlacken, die mit Salzsäure einen manganfreien und gegen Kaliumpermanganat indifferenten Rückstand geben, löst man dreimal je 1 g bei 0—20 %, 0,5 g bei 20—50 % Mangangehalt in je einem Erlenmeyerkolben von 1 l Inhalt mit 20 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew., gibt je ca. 3 g Kaliumchlorat hinzu und kocht, bis das Chlor ausgetrieben ist. Erze und Schlacken, die obige Eigenschaften nicht besitzen, löst man in einer bedeckten Porzellanschale, gibt Kaliumchlorat hinzu und dampft so weit zur Trockne, bis die Kieselsäure körnig geworden ist, behufs guter Filtration. Man digeriert den Rückstand mit Salzsäure, filtriert in einen 1 l-Erlenmeyerkolben, wäscht aus, schließt den Rückstand mit Kaliumnatriumkarbonat auf, behandelt die Schmelze wie die ursprüngliche Substanz und bringt das Filtrat von der Kieselsäure zu dem ersten. Die Flüssigkeit ist durch Abdampfen auf ca. 100 ccm einzuengen.

Bei Substanzen, die neben wenig Eisen so viel Phosphor (oder Arsen) enthalten, z. B. Thomasschlacke, daß die Phosphor- oder Arsensäure nicht vollständig mit niedergeschlagen wird, setzt man eine genügende Menge manganfreies Eisenoxyd zu, oder man gibt gleich beim Lösen der Probe etwa 0,5 g Eisenerz von bekanntem Mangangehalt, der später abzuziehen ist, hinzu. Nachdem man sich mit Ferridcyankalium mittels einer Tupfprobe von der Abwesenheit von Eisenoxydul überzeugt und wenn nötig nochmals mit Kaliumchlorat oxydiert hat (an Stelle des Kaliumchlorats kann auch Baryum- oder Wasserstoffsuperoxyd verwandt werden), kocht man nochmals kurze Zeit auf, um etwa noch vorhandenes Manganoxyd in Oxydul überzuführen, und gibt dann in Wasser fein aufgeschlämmtes Zinkoxyd (indifferent gegen Kaliumpermanganat: Zinc. oxyd. v. sicc. par. bei Luftzutritt unter Umrühren gut ausgeglüht) in kleinen Portionen unter jedesmaligem guten Umschütteln hinzu, bis eben alles Eisenoxyd ausgefällt ist. Dieser Punkt markiert sich dadurch, daß der Niederschlag plötzlich gerinnt. Obschon alsdann die

[1]) Nach neuen Versuchen von de Koninck (Bull. soc. chim. Belg. **18**, **56**; Chem. Cbl. 1904, I, 1429) findet die Reaktion doch genau nach der auf S. 39 gegebenen Gleichung statt und muß also der Faktor 66,66 auf 100 angenommen werden. Es finden noch weitere Untersuchungen hierüber statt. G. L.

über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit noch bräunlich gefärbt erscheint, so wird sie doch in der Regel nach tüchtigem Umschütteln wasserklar. Wenn nicht, so fügt man vorsichtig in kleinen Portionen Zinkoxyd unter Umschütteln und Erwärmen zu, bis die Lösung wasserhell ist. Der Niederschlag darf nicht viel Zinkoxyd enthalten, also nicht hell gefärbt erscheinen, sondern er muß die dunkelbraune Farbe des Eisenoxydhydrates besitzen. Ein geringer Überschuß von Zinkoxyd (namentlich in kompakten Stückchen) beeinflußt das Ergebnis nicht, ein größerer aber führt zu einem zu niedrigen Ergebnis. Außerdem ist dann die Flüssigkeit milchig getrübt, und in dieser läßt sich die Endreaktion schlecht beurteilen. Die Trübung nimmt man durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure unter Erwärmen und Umschütteln weg. Man bringt alsdann das Volumen der Flüssigkeit auf ca. 400 ccm (welches bei allen Titrationen annähernd eingehalten wird), erwärmt auf ca. 80° und läßt nun schrittweise zur Vorprobe Nr. 1 so lange je 5 ccm Titerlösung z. B. $5 \times 5 = 25$ ccm zufließen, bis sie nach wiederholtem Umschütteln gerötet bleibt. Man nimmt dann Vorprobe Nr. 2, setzt auf einmal 20 ccm und dann schrittweise je 1 ccm hinzu, bis ebenfalls bleibende Rötung eingetreten ist, z. B. bei 23 ccm. Zu der maßgebenden Probe Nr. 3 läßt man sofort 22 ccm Titerlösung fließen und titriert alsdann mit je 0,2 ccm zu Ende, bis die Flüssigkeit die Rötung angenommen hat, welche 0,1 ccm in 400 ccm Wasser erzeugt, und welche man sich bei jeder neuen Titerlösung einprägt, indem man 400 ccm Wasser mit 0,1 ccm derselben färbt. Die Nuance der Färbung ist zwar in Wasser etwas verschieden von der der Probe, doch läßt sich bei einiger Übung die Stärke der Färbung leicht beurteilen. Hat man bei Probe Nr. 3 22,6 ccm bis zur erforderlichen Rötung verbraucht, so werden 22,5 ccm der Rechnung zu Grunde gelegt.

Nach jedesmaligem Zusatze von Titerflüssigkeit und nachfolgendem Umschütteln läßt man den Niederschlag ein wenig, d. h. nur so viel absitzen, daß man die Farbe der überstehenden Flüssigkeit beurteilen kann. Das Absetzen geht besonders rasch vor sich, wenn man den Kolben in einem Stuhl von der in Fig. 5 abgebildeten Gestalt schräg legt.

Die Ausführung dreier Proben ist nur dann erforderlich, wenn der Mangangehalt ganz unbekannt ist. Kennt man die Grenzen, in denen er sich bewegen kann, so genügen deren zwei, und man geht sofort um nur je 1 ccm vorwärts. (Bei Betriebsproben mit bekannten Erzen genügt unter Umständen sogar nur eine Probe.) Wenn das Verfahren auch umständlich erscheint, so führt es doch rasch zum Ziele.

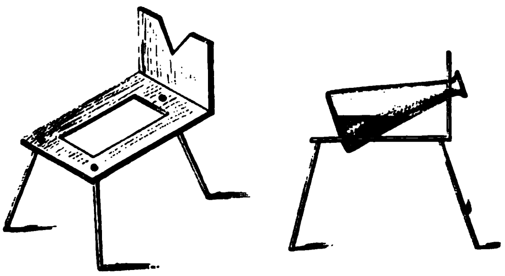
Diejenigen Metalle, welche neben dem Eisen in den Erzen vorkommen, beeinflussen das Ergebnis der Titration entweder gar nicht oder nicht erheblich, da sie meist in nur geringen Mengen vorhanden sind.

Kupfer wird durch Zinkoxyd vollständig als Oxydhydrat gefällt und ist somit ohne Einfluß. Nickel und Blei erhöhen das Resultat, wenn sie in größeren Mengen vorhanden sind. Blei muß deshalb vorher aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff oder mit Nickel und Kobalt zusammen abgeschieden werden.

Kobalt und Chrom erhöhen das Resultat, auch wenn sie in geringen Mengen vorhanden sind. Zur Abscheidung des Kobalts (Nickels, Bleies) übersättigt man die salzsaure Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium, säuert wieder mit Salzsäure an, filtriert, wobei Schwefelkobalt (-Nickel und -Blei) zurückbleiben, verjagt den Schwefelwasserstoff, oxydiert mit Kaliumchlorat, fällt mit Zinkoxyd und titriert.

Zur Abscheidung des Chroms fällt man das Mangan zunächst nach der Chloratmethode aus, löst den gewaschenen Manganniederschlag in Salzsäure, kocht, neutralisiert mit Zinkoxyd und titriert.

Fig. 5.



Wolfram bleibt als Wolframsäure bei dem Rückstand und wird abfiltriert.

Low (Journ. of anal. and appl. Ch. **6**, 663; St. u. E. **13**, 608.) löst 0,5 g Erz in 10 ccm Salzsäure oder Königswasser, dampft nahezu ab, setzt 75 ccm heißes Wasser und Zinkoxydüberschuß und nach kurzem Aufkochen je nach dem Mangangehalte 25—50 ccm Bromwasser zu, kocht den Überschuß weg, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus, bringt den Niederschlag in das Fällungsgefäß zurück, löst ihn unter Erhitzen in 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:9) und einem Überschusse von Oxalsäure oder Ferroammoniumsulfat, verdünnt mit heißem Wasser und titriert mit Kaliumpermanganat zurück.

Särnström (St. u. E. **4**, 127) sowohl als Schöffel und Donath (St. u. E. **3**, 374) titrieren das Manganoxydul nicht in saurer Lösung wie Wolff, sondern in alkalischer. Die letzteren lösen die Probesubstanz in Salzsäure, oxydieren, dampfen überschüssige Säure weg, verdünnen und füllen die auf ein bestimmtes Volumen gebrachte Probe-

lösung in eine Bürette. In einem Becherglase wird dann eine gegen Chamäleon neutrale verdünnte Natriumkarbonatlösung mit so viel titriertem Chamäleon versetzt, daß dasselbe ausreicht, um wenigstens ein Drittel des in der Probelösung enthaltenen Manganoxyduls zu oxydieren. Läßt man die letztere in die heiße alkalische Flüssigkeit tropfen, so fallen Eisenoxyd und Tonerde als Hydrat, Manganoxydul als Karbonat aus; letzteres wird durch das Permanganat sofort in Superoxyd umgewandelt. Bei Eintritt der Entfärbung wird abgelesen und aus der verbrauchten Menge Probelösung der Gehalt des Ganzen berechnet. Diese Methode ist bequem ausführbar, hat aber einen von C. Anger nachgewiesenen Fehler; sie gibt um so niedrigere Werte, je größer der Eisengehalt der Probe ist, wahrscheinlich weil die ausfallenden Oxydhydrate geringe Mengen Mangankarbonat umhüllen und der Oxydation entziehen.

C. Meinecke (Bericht der amtl. Versuchsstation von Dr. Schmidt, Wiesbaden 1885 und St. u. E. **6**, 164) löst die Probe in Salzsäure, oxydiert mit Kaliumchlorat, verjagt das überschüssige Chlor und neutralisiert mit Zinkoxyd, so daß das Eisenoxyd eben ausgefallen ist. Unterdes hat er in einem 500 ccm-Kolben 50—60 ccm Zinkvitriollösung (1 : 2) mit einer zur Fällung des Manganoxyduls mehr als ausreichenden Menge titrierter Chamäleonlösung gemischt, in welche jetzt die Probelösung in mehreren Absätzen und unter fortwährendem Umschwenken eingetragen wird. Nach dem Auffüllen bis zur Marke und gehörigem Umschütteln filtriert er durch ein trockenes Asbestfilter in ein trockenes Becherglas, mißt 250 ccm (entsprechend der Hälfte der angewendeten Probe) des Filtrates ab, gibt 25 ccm Antimonchlorürlösung (15 g Sb_2O_3 in 300 ccm HCl von 1,19 spez. Gew. gelöst und auf 1 l verdünnt) sowie 35 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. hinzu und titriert mit Chamäleon bis zur Rosafärbung. Anstatt des Antimonchlorürs kann auch Ferrosulfat (100 g Eisenvitriol mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure und Wasser auf 2 l gebracht) verwendet werden.

Durch die Titration erfahren wir, da das Verhältnis zwischen Chamäleonlösung und Antimonchlorür oder Ferrosulfat vorher festgestellt wurde, wieviel von der zur Fällung verwendeten Chamäleonlösung überschüssig war, bzw. wieviel verbraucht ist.

Schöffel und Donath (St. u. E. **7**, 30), welche ein ganz ähnliches Verfahren wie das vorher beschriebene ausarbeiteten, gelangten zu dem Ergebnisse, daß die Titration ebenso gut wie bei der Wolffschen Methode ohne vorhergehende Filtration, also in Gegenwart sowohl des Eisenoxyd- als des Mangansuperoxydniederschlages auszuführen sei; sie nehmen aber das Rücktitrieren des Chamäleons mit arseniger Säure vor und zwar, da sowohl in saurer als in basischer Lösung die Ergebnisse nicht genau ausfallen, in neutraler Lösung, welche dadurch erhalten

wird, daß man der zu titrierenden Flüssigkeit unmittelbar vor dem Einfließenlassen der arsenigen Säure etwas aufgeschlämmtes Zinkoxyd zusetzt, welches die freiwerdende Salzsäure sofort wegnimmt.

Zahlreiche Verfahren erfordern eine vorausgehende Abscheidung des Mangans als Mangansuperoxyd, welches dann entweder mit Ferrosulfat oder mit Oxalsäure reduziert, in Schwefelsäure gelöst und durch Rücktitrieren des nicht verbrauchten titrierten Reduktionsmittels bestimmt wird. Hierher gehört das Chloratverfahren von Hampe (Chem.-Z. **7**, 73; **9**, 1478) und Ukena (St. u. E. **11**, 381), sowie dessen Abänderung von Norris (Journ. of anal. and appl. Ch. **13**, 430); da es sich aber für Eisen besser eignet als für Erze, ist es unter dem betreffenden Abschnitt beschrieben. Myhlertz (Journ. of anal. and appl. Ch. **12**, 267) schmilzt das Erz oxydierend mit Soda und Salpeter, reduziert die Übermangansäure mit Alkohol, das Superoxyd mit Ferrosulfat und titriert mit Kaliumbichromat zurück. Moore (Chem. News **64**, 66) wandelt das Mangan in violett gefärbtes Maganimetaphosphat um und titriert mit Ferrosulfat bis zur Entfärbung. Blum (Zschr. anal. Ch. **30**, 284) titriert in Weinsteinsäure enthaltender ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Eisen und Chlorammonium mit Ferrocyankalium und fällt damit alles Mangan als Manganammoniumferrocyanür. Als Indikator dient die Tupfprobe mit Essigsäure, welche mit der Titerflüssigkeit Blaufärbung hervorruft.

Chrom. Hat man auf eine der S. 19 unter Gewichtsanalyse angegebenen Weisen eine Lösung von Natrium- oder Ammoniumchromat hergestellt, so filtriert man sie vom Rückstande oder dem Niederschlage der andern Oxyde ab, wäscht aus, füllt auf 250 ccm auf und titriert einen bestimmten Teil davon mit Ferroammoniumsulfat (s. a. unter Eisen).

Phosphor. Emmerton (Blair, Die chem. Untersuchung des Eisens, übers. v. Rürup, S. 78) bestimmt den Phosphor im Phosphormolybdänniederschlag maßanalytisch mit Kaliumpermanganat auf Grund folgender Umsetzung:

$$5\,Mo_{12}O_{19} + 34\,KMnO_4 = 60\,MoO_3 + 17\,K_2O + 34\,MnO$$

Der Eisentiter der Kaliumpermanganatlösung, multipliziert mit 0,01651 ergibt den Titer auf Phosphor, oder multipliziert mit 0,03781 den auf Phosphorpentoxyd.

Der ausgewaschene Niederschlag wird mit verdünntem Ammoniak (1 : 4) durch das durchstoßene Filter in einen $^1/_2$ l-Kolben gespült, das Filter mit der gleichen Flüssigkeit ausgewaschen, bis auch der Niederschlag im Kolben sich gelöst hat (erheblicher Überschuß von Ammoniak ist zu vermeiden), 10 g gekörntes Zink und 800 ccm heiße, verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) zugesetzt und 10 Minuten auf dem Sandbad erhitzt ohne zu kochen. Während der Reduktion der Molybdänsäure zu $Mo_{12}O_{19}$

färbt sich die Lösung erst fleischrot, dann dunkelbraun, blaßgrün und endlich dunkelolivengrün. Dann filtriert man rasch durch ein großes Faltenfilter das ungelöst gebliebene Zink ab, spült den Kolben mit kaltem Wasser nach und gießt das Filter noch einmal voll kaltes Wasser. Durch die Einwirkung der Luft wird die Lösung weingelb, aber eine bemerkenswerte Oxydation tritt nicht ein.

Man titriert nun, wobei die gelbe Lösung immer blasser und zuletzt farblos wird, bis der nächste Tropfen die Rötung hervorruft.

Schwefel. Nach Lunge (Zsch. angew. Chem. 1892, 447. Vgl. Bd. I, S. 295) ist für Kiesabbrände folgendes von Watson herrührendes Verfahren zweckmäßig zu verwenden: Man mischt etwa 3,2 g Abbrände mit 2,0 g Natriumbikarbonat von bekanntem Titer innigst im Nickeltiegel von etwa 20 g Inhalt und erhitzt zunächst 10—15 Minuten so, daß die Flamme nur mit ihrer Spitze den Tiegelboden berührt und nur das Bikarbonat zersetzt wird, dann 20 Minuten mit starker Flamme, so daß die Masse bis oben hin vollkommen glüht. Ein Schmelzen, das bei Nickeltiegeln nicht leicht eintritt, muß unbedingt vermieden werden. Um mechanische Verluste auszuschließen, ist der Tiegel während des Erhitzens geschlossen zu halten und jedes Umrühren zu unterlassen. Die nach dem Erkalten in eine Porzellanschale entleerte Masse ist bei richtig geleiteter Erhitzung schwarz und porös; bei zu gelindem Glühen bildet sie einen glasharten, schwarzen, kaum löslichen Kuchen. Man kocht mit Wasser aus, setzt eine nötigenfalls mit Methylorange und Salzsäure genau neutralisierte, konzentrierte Kochsalzlösung zu (um ein klares Filtrat zu erhalten) und filtriert durch ein mit Kochsalzlösung angefeuchtetes Filter, wobei man den Niederschlag aufwirbelt, damit sich die Poren des Filters gleich verstopfen. Läuft trotzdem das Filtrat grünlich gefärbt durch, so gießt man es wieder auf. Man setzt das Aufkochen mehrmals fort, wäscht mit verdünnter Kochsalzlösung aus und titriert die vereinigten Filtrate mit $^1/_5$-normaler Salzsäure zurück mit möglichst schwacher Färbung durch den Indikator.

c) Trockene Proben.

Die Proben auf trockenem Wege sind bei weitem nicht so genau, wie die analytischen Bestimmungen auf nassem Wege. Deshalb werden auch die meisten der trockenen Eisenproben, wie sie sich noch vielfach in Büchern verzeichnet finden, kaum mehr in der Praxis angewendet. Die einzige trockene Probe, welche bei der Prüfung von Eisenerzen allenfalls noch Anwendung findet, ist die deutsche Eisenprobe. Diese ahmt den im Hochofen vor sich gehenden Prozeß im kleinen Maßstabe nach. Man schmilzt in Tiegeln mit Kohlefutter das mit geeigneten Zu-.

schlägen vermischte Eisenerz und wägt den erhaltenen Eisenkönig. Da letzterer gerade so wie beim Hochofenprozeß Kohlenstoff und gewöhnlich Silicium, Mangan u. s. w. enthält, so bekommt man durch das Gewicht des Königs einen unmittelbaren Anhalt für das im Hochofen zu erwartende Ausbringen an Roheisen. Zugleich erhält man, falls man nur die auch im Hochofen angewendeten Zuschläge nimmt, im voraus eine richtige Vorstellung über den Grad der Schmelzbarkeit eines Eisenerzes. In der Regel wird man auf Grund der Analyse die geeigneten Mischungsverhältnisse desselben mit den Zuschlägen stöchiometrisch berechnen und das Verhalten dieser Mischung prüfen. Wie man sieht, kann diese Probe dem Hüttenmann von großem Nutzen sein; sie wird deshalb in einzelnen Ländern, z. B. in Schweden, noch häufig ausgeführt, in Deutschland jedoch kaum mehr. Es erübrigt sich infolgedessen die Beschreibung des Verfahrens, das von Balling (Die Probierkunde. Braunschweig, Vieweg) Kerl u. a. ausführlich dargestellt worden ist.

Eine andere, erst in den letzten Jahren dem Arbeitsgebiete des Eisenhüttenlaboratoriums zugewachsene Untersuchung ist die der Eisenerze auf Reduzierbarkeit. Diese Eigenschaft der Erze ist für das Zugutemachen so wichtig, daß die Ausarbeitung eines Verfahrens, sie zahlenmäßig festzustellen, welcher sich Wiborgh (Jern. Kont. Annal. **52**, 280; St. u. E. **17**, 804) unterzogen hat, als ein recht verdienstvolles Werk anerkannt werden muß.

Prüfung der Eisenerze auf Reduzierbarkeit (nach Wiborgh). Durch Kohlenoxyd reduzierbare Erze werden bekanntlich als leicht reduzibel, nur durch Kohlenstoff reduzierbare als schwer reduzibel bezeichnet. Die Reduzierbarkeit hängt ab vom Sauerstoffgehalt und von der Dichte und zwar derart, daß sie zu ersterem in geradem, zu letzterer in umgekehrtem Verhältnisse steht. Hiernach reicht die chemische Analyse allein nicht aus zur Beurteilung des wahren Wertes eines Erzes, sondern es ist noch nötig zu wissen, wie leicht reduzierbar die betr. Eisensauerstoffverbindung ist, aus welcher das Erz besteht. Die diesbezügliche Untersuchung zerfällt in die Reduktion des Erzes und in die chemische Analyse des Erzeugnisses.

Der Reduktionsapparat besteht aus einem zylindrischen Gaserzeuger (Fig. 6 und 7) von 0,25 m Durchmesser und 1,2 m Höhe, in den zentral ein eisernes Rohr von 50 mm lichtem Durchmesser eingehängt ist, innerhalb dessen die Erzproben von dem Kohlenoxydgas umspült werden. Als Brennstoff dient Holzkohle. Das Reduktionsrohr wird zum Schutze mit feuerfestem Ton umkleidet, den man durch Drahtwickelungen festhält; am oberen Ende sitzt eine Muffe mit Schieber und darüber ein engeres Rohr von 33 mm lichtem Durchmesser, beide zusammen 1,6 m lang und mit dem untern Ende 25 cm vom Roste entfernt.

Das Reduktionsverfahren. 8—10 g des zerkleinerten Erzes (durch ein Sieb von 19 Maschen auf 1 qcm gegangen) werden in einer Kapsel aus Drahtgewebe von der aus Fig. 8 zu ersehenden Gestalt mit nierenförmigem Querschnitte (drei solcher Kapseln, die zur Verhinderung etwaiger Einwirkung des einen Erzes auf das andere durch Bleche getrennt sind, können gemeinsamer Behandlung unterliegen) an einem

Fig. 6.

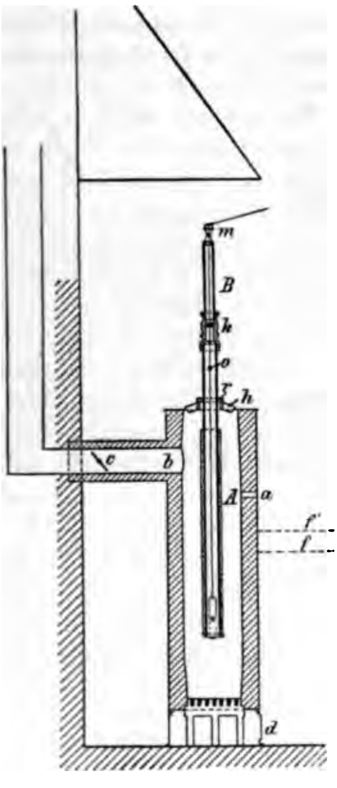


Fig. 7.

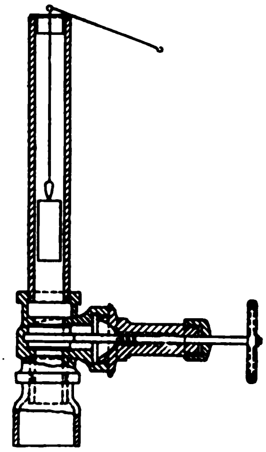
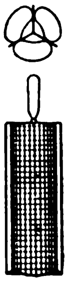


Fig. 8.



Draht in das Reduktionsrohr eingehängt, eine Stunde lang in der Höhe festgehalten, in welcher die Temperatur 400° beträgt, und dann eine weitere Stunde in dem untersten, heißesten Teile des Rohres belassen. Wiborgh fand im Reduktionsrohr folgende Temperaturen:

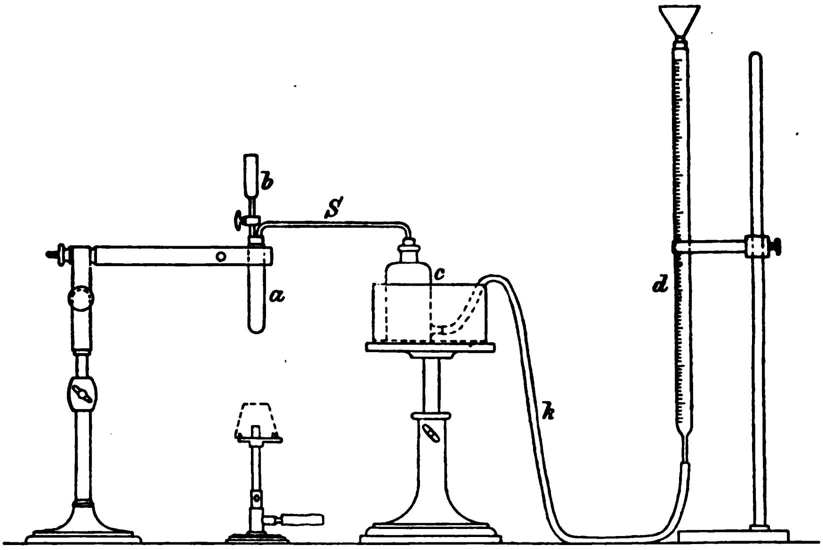
unter dem oberen Ende	Temperatur
500 mm	400°
900 -	525°
1200 -	700°
1500 -	800—880°

Das Gas enthält 3—3,5 % CO_2 und 32—30 % CO.

Nach erfolgter Reduktion müssen die Proben im Gasstrom erkalten.

Analyse des reduzierten Erzes. Ein Teil der Eisenoxyde ist zu metallischem Eisen, ein anderer zu Glühoxyduloxyd Fe_6O_7 reduziert; außerdem hat sich Kohlenstoff auf ihnen abgeschieden. Die Sauerstoffmenge, welche das Erz noch enthält, wird als der Oxydationsgrad des Eisens bezeichnet; man gibt ihn an im Verhältnisse zu dem Sauerstoffhöchstgehalt, den das Eisenoxyd besitzt. Folgende Bestimmungen sind auszuführen: 1. des Kohlenstoffgehaltes, 2. des gesamten Eisengehaltes, 3. des Gehaltes an metallischem Eisen, 4. des Oxydationsgrades.

Fig. 9.



1. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes erfolgt, wie weiter unten bei der Analyse des Eisens beschrieben, durch Oxydation mit Chromschwefelsäure.

2. Die Bestimmung des metallischen Eisens geschieht sehr einfach durch Messen des mit verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffes. Je nachdem, ob die Reduktion mehr oder weniger vollständig ist, wird 0,2 bis 1 g Erz eingewogen, in einen Probierzylinder *a* (Fig. 9) gebracht, mit einigen Kubikzentimetern Wasser übergossen; man verschließt mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen, durch welchen ein Trichter *b* und ein Gasabführungsrohr *s* führen; letzteres verbindet den Reagierzylinder mit der Wulffschen Flasche *c*, von deren unterem Tubus der Kautschukschlauch *k* nach der Bürette *d* geführt ist. Flasche *c* hat

etwa 200 ccm Inhalt und ist annähernd zu $^4/_5$ mit sehr verdünnter Kalilauge gefüllt behufs Absorption etwa entwickelter Kohlensäure. Ist der Probierzylinder mit der Probe verschlossen, so wird er in einem Becherglase mit 20° warmem Wasser auf diese Ausgangstemperatur gebracht, durch Bewegen der Bürette in *c* Atmosphärendruck hergestellt und der Wasserstand in *d* abgelesen. Nachdem man sich durch Heben und Senken von *d* und abermaliges Ablesen überzeugt hat, daß der Apparat dicht ist, läßt man 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 8) aus Trichter *b* nach *a* fließen, worauf die Lösung des Eisens beginnt. Nach einstündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur erwärmt man vorsichtig bis zum Sieden, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird. Während des Lösens wird die Bürette gesenkt, damit niemals erheblicher Überdruck in *a* und *c* entsteht. Die Flasche *c* steht in einem Gefäße mit Wasser und wird auf möglichst gleich hoher Temperatur gehalten, *a* nach Beendigung der Lösung auf dieselbe Temperatur gebracht. Man stellt jetzt die Flüssigkeitsspiegel in *c* und *d* wieder auf gleiche Höhe ein, liest ab und ersieht aus dem Unterschiede die Menge des entwickelten Gases.

Nach der Gleichung $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$ entwickelt 0,1 g Eisen 40,09 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm Druck; das abgelesene Volumen ist auf das Normalvolumen zu reduzieren und mit 40,09 zu dividieren; der Quotient ergibt dann die Menge des zu Metall reduzierten Eisens.

3. Den Gesamt-Eisengehalt ermittelt man im ursprünglichen sowohl als im reduzierten Erze nach einem der oben beschriebenen maßanalytischen Verfahren.

4. Bestimmung des Oxydationsgrades. Man bestimmt zuerst im rohen Erze das Oxydul, dann im reduzierten Erze die Summe des als Oxydul vorhandenen und des metallischen Eisens durch Titrieren einer unter Ausschluß der Luft hergestellten Lösung, wie oben (S. 39) angegeben ist, und hat dann in den unter 2 bis 4 gewonnenen alle erforderlichen Daten, um den Oxydationsgrad des Erzes in beiden Zuständen zu berechnen.

Die höchste Oxydationsstufe, das Eisenoxyd, habe den Oxydationsgrad 100; dann ergeben sich für die niederen Oxyde folgende Oxydationsgrade:

Oxyd	$3\,Fe_2O_3 = Fe_6O_9$	100
Oxyduloxyd	$3\,Fe_2O_3 - O = Fe_6O_8$	88,9
Glühoxyduloxyd	$3\,Fe_2O_3 - 2\,O = Fe_6O_7$	77,8
Oxydul	$3\,Fe_2O_3 - 3\,O = Fe_6O_6$	66,7

Aus den Analysenergebnissen (Gesamt-Eisengehalt n %, Summe Eisen als Oxydul und als Metall vorhanden = m %, metallisches Eisen = r %) erhält man den gesuchten Oxydationsgrad nach folgenden Gleichungen:

$$\text{im rohen Erz: } n\,.\,\frac{3}{2} : (n-m)\,\frac{3}{2} + m = 100 : x$$

$$\text{Oxydationsgrad } x = \left(1 - \frac{m}{3\,n}\right) 100;$$

$$\text{im reduzierten Erz: } (n-r)\,\frac{3}{2} : (n-r)-(m-r)\,\frac{3}{2} + (m-r) = 100 : x$$

$$\text{Oxydationsgrad } x = \left(1 - \frac{m-r}{3\,(n-r)}\right) 100.$$

5. Bestimmung des Reduktionsgrades. Als Maß für die Reduzierbarkeit, Reduktionsgrad, ist angenommen die Menge des ausreduzierten Eisens, ausgedrückt in Prozenten des gesamten Eisengehaltes im rohen Erz. Er wird aus den unter 3 und 2 gewonnenen Ergebnissen berechnet.

In dem Maße, als durch Gas allein das Erz zu metallischem Eisen reduziert wird, ist es leicht reduzierbar. Die beiden höheren Oxyde gehen erst in Glühoxyduloxyd über; nachdem diese Oxydationsstufe erreicht ist, entsteht metallisches Eisen, nicht aber Oxydul oder eine noch niedrigere Oxydationsstufe.

II. Analyse des Eisens.

Alle Eisensorten (Roheisen, Stahl, Schmiedeeisen) enthalten neben Eisen jederzeit Kohlenstoff, Silicium und Mangan, von welchen drei Stoffen der Charakter der Legierung abhängt, sowie ferner Schwefel, Phosphor und Kupfer, Nickel, Arsen und Titan als Verunreinigungen. In den meisten Fällen wird es auch möglich sein, Calcium, Magnesium, Aluminium Kobalt, Blei, Antimon, Stickstoff u. s. w. in Spuren nachzuweisen; dieselben haben jedoch in den meist geringen vorkommenden Mengen keinen Einfluß auf die Eigenschaften des Metalles, so daß ihre Bestimmung in der Technik selten erforderlich wird. Chrom und Wolfram, Nickel und Molybdän bilden jedoch wichtige Bestandteile mancher Stahlsorten, sowie der zu ihrer Herstellung verwendeten Legierungen und erheischen deshalb Berücksichtigung. Da somit die Bestandteile der Eisensorten in der Regel bekannt sind, so kommt man nur selten in die Lage, eine qualitative Untersuchung vornehmen zu müssen, es sei denn, daß es gilt, die Anwesenheit eines der vier zuletzt genannten Metalle oder Arsen und Titan nachzuweisen. Das Verfahren ist dann entweder aus dem oben über qualitative Untersuchung der Erze Gesagten zu entnehmen, oder es ist dasselbe wie bei der quantitativen Untersuchung, der wir uns sofort zuwenden können.

Quantitative Untersuchung.

Probenahme. Für schmiedbares Eisen und graues Roheisen gestaltet sich diese sehr einfach, da man durch Bohren, Hobeln oder Abdrehen leicht Späne von genügender Feinheit herstellen lassen kann. Stehen Werkzeugmaschinen nicht zur Verfügung, so spannt man das Probestück in einen Schraubstock und erzeugt die Späne mittels der Feile, wobei sie auf einem untergelegten Bogen reinen Papieres aufgefangen werden. Es ist darauf zu achten, daß die zu benutzende Feile gehörig hart, aber nicht spröde ist, damit sich nicht Teilchen ihrer Zähne der Probe beimischen. Sehr hartes Metall (weißes Roheisen und gehärteter Stahl) lassen sich zwar mit Hilfe äußerst harter Spezialstahle ebenfalls zerkleinern; da derartige Werkzeuge aber nicht überall in Gebrauch sind, so schlägt man ebenso gut mit einem schweren Hammer von dem auf dem Ambos liegenden Stücke kleine Teilchen ab und zerstößt sie in einem Stahlmörser zu feinen, durch ein Sieb mit $^1/_2$ mm weiten Maschen gehenden Körnchen. Da Stahlblöcke nicht homogen sind, so können wirklich genaue Analysen nur dann erhalten werden, wenn erstere durch Schmieden oder Walzen auf kleinen Querschnitt gebracht sind. Auch Masseln grauen und weißen Roheisens sowie des Ferromangans zeigen verschiedene Zusammensetzung außen und innen, weshalb die Stückchen und Späne von verschiedenen Stellen entnommen werden müssen. Die Zerkleinerung hat bis auf den bei den Erzen angegebenen Grad zu erfolgen und niemals dürfen beim Durchsieben größere Stückchen zurückgelassen werden, sondern alles ist durchs Sieb zu treiben.

Da Späne von grauem Roheisen sich leicht von dem viel leichteren Graphitpulver trennen und infolgedessen Unterschiede im Kohlenstoffgehalte bis zu 0,2 Proz. auftreten können, so feuchtet man sie zweckmäßig mit Alkohol an, schüttelt sie 5 Minuten lang tüchtig durcheinander, wobei der Graphit an den Eisenteilchen haftet, und nimmt vor dem Trocknen die einzelnen abzuwägenden Mengen aus der Masse. Eine wirklich genaue Durchschnittsprobe ist von grauem Roheisen überhaupt nicht zu erhalten, doch macht sich dieser Übelstand hauptsächlich nur in Betreff des Kohlenstoffgehaltes geltend.

Silicium. a) Abdampfverfahren. Je nach dem Siliciumgehalte wägt man 1 g (von grauem Roheisen), 2 g (von Weißeisen und Bessemerflußeisen), oder 5 g (von Schweißeisen oder Thomasflußeisen) ein, löst in Salpetersäure, verdampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf, verdünnt, schmilzt den Rückstand mit Salpeter und Soda, löst in Salzsäure, dampft abermals zur Trockne, löst, filtriert und glüht. Dieses umständ-

liche Verfahren hat gute Ergebnisse, ist aber zeitraubend. Man hat es deshalb auf verschiedene Weise abzukürzen versucht, meist behufs Vermeidung des Aufschließens und wiederholten Abdampfens, was erforderlich ist, da die Kieselsäure stets geringe Mengen Eisen zurückhält.

Vielfach erfolgt die Lösung in Salzsäure und die Oxydation mit Kaliumchlorat. Das Eindampfen geht dann zwar rascher vor sich als das der salpetersauren Lösung, man erleidet aber nach Blum (St. u. E. **6**, 510) Verluste durch Bildung von Chlorsilicium, so daß die Gehalte bis zu 0,02 Proz. zu niedrig ausfallen.

Die Reinigung der Kieselsäure kann umgangen werden, wenn man sie nach der ersten Filtration glüht, wägt, unter Zusatz von ein paar Tropfen Schwefelsäure mit Fluorwasserstoff wegdampft, den Rückstand über dem Gebläse kräftig glüht und zurückwägt. Ist derselbe irgend erheblich, so wird er zweckmäßig einige Male mit etwas Ammoniumkarbonat behandelt, um sicher sämtliche Schwefelsäure auszutreiben.

b) Verfahren von Blum. Dieser empfiehlt (St. u. E. **5**, 594), zur Lösung Bromsalzsäure zu benutzen, nach dem Lösen unter Zusatz von Salmiak (die doppelte Menge des gelösten Eisens), der das Eintrocknen abkürzt, zur Trockne zu verdampfen, mit konz. Salzsäure aufzunehmen, zu filtrieren, zuerst sorgfältig mit Wasser, dann mit Bromsalzsäure, wieder zweimal mit warmem Wasser, nochmals mit Bromsalzsäure und endlich mit heißem Wasser bis zu farblosem Ablaufen desselben auszuwaschen. Die geglühte Kieselsäure ist rein weiß und hinterläßt beim Wegdampfen mit Flußsäure keinen Rückstand. Die Verwendung von Bromsalzsäure zum Auswaschen dürfte die meisten Chemiker mit Recht von der Anwendung dieses Verfahrens zurückschrecken.

c) Verfahren von Brown (nach Ledebur). 1 g Eisen wird mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. so lange erhitzt, bis alles Lösliche sich gelöst hat. Alsdann setzt man 35—40 ccm im Verhältnisse von 1 : 4 verdünnter Schwefelsäure nach Ledebur, oder 25—30 ccm im Verhältnisse von 1 : 3 verdünnter Schwefelsäure nach Brown hinzu und erhitzt die Lösung auf dem Sand- oder Wasserbade, bis die Salpetersäure verjagt ist. Zu der abgekühlten Flüssigkeit fügt man vorsichtig 40—50 ccm Wasser, erwärmt bis zur völligen Lösung des weißen Eisensalzes und filtriert heiß. Der Rückstand wird mit heißem Wasser gewaschen, bis im ablaufenden Waschwasser kein Eisenoxyd mehr nachweisbar ist. Alsdann wäscht man etwa viermal mit heißer Salzsäure von 1,12 spez. Gew. und schließlich wieder mit heißem Wasser bis zur völligen Entfernung der Salzsäure. Das getrocknete Filter wird im Platintiegel geglüht, bis die Kieselsäure rein weiß erscheint, was bei Untersuchung von graphitreichem Roheisen 2—3 Stunden zu dauern pflegt.

Das Verfahren wendet man nur dann an, wenn man in der Probe lediglich das Silicium bestimmen und deshalb auf das Filtrat verzichten will; sie ist aber sehr zu empfehlen.

Nach Strick (St. u. E. **6**, 510) führt man diese Methode auf englischen Eisenwerken in folgender vereinfachten Weise aus: Das Eisen wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und im Becherglas eingedampft, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, was durch Auflegen eines kalten Uhrglases zu erkennen ist. Man verdünnt dann vorsichtig, löst unter Erwärmen das Eisensulfat, filtriert und glüht.

Das Lösen von Siliciumeisen, auf welches Salpetersäure und selbst Bromsalzsäure häufig nicht genügend einwirkt, erleichtert man durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumkarbonat und Natriumsuperoxyd. 0,2 bis 0,3 g der Siliciumlegierung wird mit der 15-fachen Menge eines Gemisches von 1 Teil Karbonat mit 2 Teilen Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel über dem Bunsenbrenner erst schwach erhitzt und dann zum Schmelzen gebracht; das Aufschließen geht sehr rasch von statten. Die erkaltete Schmelze wird in 200 ccm kaltem Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und weiter behandelt w. o.

Den beschriebenen Methoden wird von manchen Seiten der Vorwurf gemacht, daß sie unrichtige Ergebnisse haben, weil nach ihnen nicht nur das Silicium gefunden werde, sondern auch die in der eingeschlossenen Schlacke enthaltene Kieselsäure; dieser Vorwurf ist jedoch nur für wissenschaftliche Untersuchungen von Belang, nicht aber für technische. F. Watts (St. u. E. **2**, 444) empfiehlt deshalb für erstere die Verflüchtigung des Eisens und des Siliciums im Chlorstrom, Auffangen der Dämpfe von $SiCl_4$ in Wasser, Abdampfen, Glühen und Wägen. Diese Methode wird richtige Ergebnisse haben, wenn sie unter Beobachtung aller nötigen Vorsichtsmaßregeln von geübten Chemikern ausgeführt wird; sie ist jedoch ganz unbrauchbar für die Laboratoriumsgehilfen, denen die Siliciumbestimmungen auszuführen in der Regel überlassen wird.

Titan. Aus titanhaltigen Erzen gelangt das Element auch in das Roheisen; in den schmiedbaren Eisenarten findet es sich dagegen nicht mehr, es sei denn in absichtlich erzeugten Titaneisenlegierungen, welche aber bislang irgend welche Bedeutung nicht erlangt haben.

Der ältere Weg der Abscheidung von Titansäure besteht in anhaltendem Kochen einer schwefelsauren Lösung.

Man löst 5—10 g Roheisen in Salzsäure, dampft scharf zur Trockne, nimmt mit Säure und Wasser auf, filtriert, glüht den Rückstand, verjagt die Kieselsäure mit Flußsäure und etwas Schwefelsäure, schmilzt den verbliebenen Rückstand mit Kaliumbisulfat und bringt die Schmelze mit kaltem Wasser in Lösung. Die Eisenlösung wird mit Schwefelsäure

versetzt, bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen eingedampft, mit Wasser gelöst, durch schweflige Säure oder Natriumbisulfit reduziert, mit Natriumkarbonat neutralisiert, ohne daß ein bleibender Niederschlag entsteht, und nun 2 Stunden im bedeckten Becherglas unter Ersatz des verdampfenden Wassers und der schwefligen Säure gekocht. Titansäure, Phosphorsäure und etwas Eisen fällt aus; man filtriert ab, prüft das Filtrat durch weiteres Kochen auf Titansäure, schmilzt den Niederschlag mit Salpeter und Soda, behandelt mit Wasser, wobei Natriumphosphat gelöst wird, während Natriumtitanat und Eisenoxyd zurückbleiben. Man filtriert, löst den Rückstand in Schwefelsäure, reduziert mit schwefliger Säure und kocht von neuem. Die jetzt rein weiß niederfallende Titansäure wird abfiltriert, geglüht und gewogen.

Nach Baskerville (J. Amer. Chem. Soc. **16**, 427) fällt jedoch Titansäure auch aus einer neutralen Eisenchloridlösung, wenn sie mit schwefliger Säure reduziert und gekocht wird. Die Überführung in Sulfat wäre demnach überflüssig.

Nach Ledeburs Beobachtungen (St. u. E. **14**, 810) verhindert viel Eisenchlorid die Fällung der Titansäure durch Kochen und verursacht sogar, daß beim Aufnehmen des Trockenrückstandes mit konzentrierter Salzsäure die Titansäure wieder in Lösung geht. Er entfernt deshalb, nachdem die Kieselsäure abgeschieden ist, das Eisenchlorid durch zweimaliges Ausschütteln der stark eingedampften Eisenlösung mit Äther (s. o. S. 10 u. 11), vereinigt die eisenarmen Lösungen, in denen sich Titansäure zum Teil schon flockig ausgeschieden hat, macht diese durch Eindampfen zur Trockne unlöslich, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, filtriert die Titansäure ab, wäscht aus, glüht und wägt sie. Die früher sehr umständliche Abscheidung wird hiernach sehr viel einfacher.

Ferrotitan kann nur durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen werden und wird dann behandelt wie Eisen.

Auf kolorimetrischem Wege kann man Titansäure in schwefelsaurer eisenfreier Lösung bestimmen, wenn man mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd eine schön orangegelbe Färbung hervorruft. Man stellt sich eine Titanlösung her, welche in 1 ccm genau 1 mg Titansäure enthält. Eine gemessene Menge hiervon wird mit gleich viel Wasserstoffsuperoxyd versetzt, so daß jetzt 1 ccm genau 0,5 mg Titansäure enthält. Mit dieser Normallösung vergleicht man die zu prüfende Flüssigkeit. Schneider (Österr. Zsch. **40**, 471) benutzt die nach Fällung des Eisens mit Schwefelammonium durch Eindampfen zur Trockne, Schmelzen des Rückstandes mit Natriumkarbonat und Lösen in Schwefelsäure (s. S. 79 Schneiders Verfahren zur Bestimmung des Aluminiums) erhaltene Flüssigkeit vor dem Ausfällen der Tonerde.

Kohlenstoff. Den Kohlenstoff kennen wir im Eisen bekanntlich bislang in vier Abarten, von denen zwei, der krystallinische Graphit und die amorphe Temperkohle, als freie Körper dem Eisen eingelagert, die beiden anderen an Eisen gebunden vorhanden sind, und zwar teils in fest bestimmter chemischer Bindung als Karbidkohle, teils in Legierung mit dem Eisen als Härtungskohle. In der Regel begnügt man sich mit der Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes, doch gibt es auch Verfahren zur Einzelbestimmung des Graphites oder der Temperkohle, bezw. beider zusammen (nicht aber nebeneinander), sowie der Karbidkohle; die Härtungskohle kann nur aus der Differenz berechnet werden.

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes erfolgt entweder durch unmittelbare Verbrennung des Eisens mit dem Kohlenstoffe auf trockenem oder auf nassem Wege oder durch vorgängige Trennung des Eisens mittels Lösung oder Verflüchtigung und Oxydation des Kohlenstoffes im Lösungsrückstande. In der Regel kommt der Kohlenstoff als Kohlensäure zur Wägung oder Messung; selten wird er durch Farbenvergleichung festgestellt.

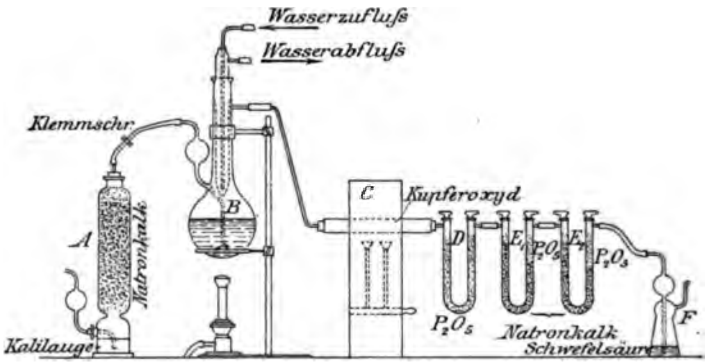
a) Unmittelbare Verbrennnng des Eisens auf trockenem Wege. Als Oxydationsmittel dient entweder freier Sauerstoff allein (Verfahren von Berzelius) oder dieser unter Mitwirkung oxydierender Reagentien, wie Gemenge von Bleichromat und Kaliumchlorat oder Kaliumbichromat (Regnault, Blair), Kupferoxyd (Kudernatsch), oder Auflockerungsstoffen wie Tonerde (Dufty).

Man bringt das äußerst fein zerteilte Eisen in einem Platin- oder Porzellanschiffchen in das mit Kupferoxyd beschickte Porzellanrohr eines großen Verbrennungsofens, welches vorher auf seine ganze im Ofen liegende Länge vorsichtig angeheizt war. Vor dem Rohre befinden sich der Lufttrocken- und -Reinigungsapparat sowie der Sauerstoff- und der Luftbehälter, hinter dem Rohre ein Trockenrohr, der Kaliapparat und ein zweites Trockenrohr. Hat man sich von der Dichte aller Verbindungsstellen überzeugt, so erhitzt man das Rohr auf helle Rotglut, läßt zunächst einen Luftstrom und, wenn die Entwickelung von Kohlensäure begonnen hat, Sauerstoff durch das Rohr fließen, bis die Verbrennung zu Ende ist, worauf man den Sauerstoffstrom verstärkt, um das reduzierte Kupfer wieder in Oxyd zu verwandeln. Der schwierigste Teil der Arbeit ist die Regelung der Temperatur, da in geringer Hitze die Verbrennung nur sehr langsam fortschreitet, in hoher Temperatur die das Eisen überziehende Oxyduloxydschicht leicht zu einer Schlacke zusammenschmilzt, welche die Eisenteilchen vom Sauerstoff abschließt und die vollständige Verbrennung verhindert. Die Ergebnisse sind nur selten ganz befriedigend, in der Regel wegen unvollständiger Verbrennung des

Eisens zu niedrig. Nach Schneider (Österr. Zsch. **42**, 242; **44**, 121) wird dieser Vorgang außerordentlich befördert und verläuft bei nicht sehr hoher Temperatur, wenn man mit 3 g Eisenspänen 10 g einer Mischung von Metallpulvern (3 Blei : 1 Kupfer) oder 10 g Pulver von Phosphorkupfer mischt, die beide nach Erhitzen auf Rotglut im Sauerstoffstrome sich leicht entzünden und die Entzündung auf das Eisen übertragen sollen. In ähnlicher Weise wirken als Sauerstoffüberträger die oben angegebenen Metallsalze und das Kupferoxyd.

Die Anwendung der Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrom ist sehr beschränkt, hauptsächlich auf die durch Säuren schwer angreifbaren Eisenlegierungen mit Silicium, Wolfram, Chrom und Molybdän, zumal das Verfahren umfangreiche Apparate und viel Zeit erfordert. Als

Fig. 10.



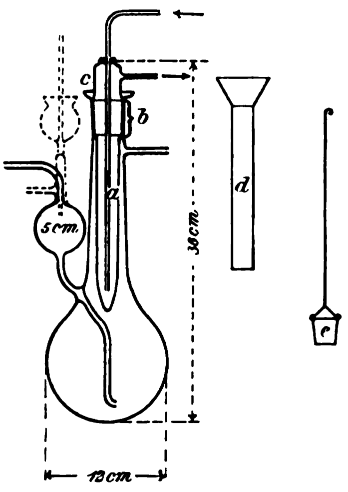
Abart des Verfahrens von Berzelius ist noch zu erwähnen das von Lorenz (Zsch. angew. Ch. 1889, 395), welcher einen Verbrennungsofen mit Gebläse anwendet behufs Erzeugung so hoher Temperatur, daß das Eisenoxyduloxyd vollständig flüssig wird und wie die Schlacke beim Frischen wirkt. — Petterson und Smith (Ber. **23**, 1401; Zsch. anal. Ch. **32**, 385) verbrennen in schmelzendem Kaliumhydrosulfat, fangen die sich entwickelnde schweflige Säure mit Chromsäure, die Kohlensäure mit Barytlauge auf und bestimmen letztere maßanalytisch. — Forster (Zsch. anorg. Ch. **8**, 274) endlich verbrennt ohne Sauerstoffgas nur mit Bleichromat in einer Porzellanretorte.

b) Unmittelbare Verbrennung des Eisens auf nassem Wege in Chromsäure und Schwefelsäure nach v. Jüptner und Gmelin und Oxydation entweichender Kohlenwasserstoffe nach Särnström. Obgleich dieses Verfahren von Wedding (Eisenhüttenkunde II. Aufl. S. 611) als nicht empfehlenswert bezeichnet wird, ist es doch eines der genauesten,

in kurzer Zeit ausführbar und sicher z. Z. in den deutschen Eisenhüttenlaboratorien weitaus am verbreitetsten. Es eignet sich für alle Eisenarten und Eisenlegierungen mit Ausnahme reicher Siliciumeisen und Chromeisen, welche durch das Säuregemisch nur unvollkommen zerlegt werden, und ist vom Vereine deutscher Eisenhüttenleute in der von Corleis (St. u. E. **14**, 587) ausgebildeten Arbeitsweise als „Leitverfahren" angenommen.

Der Apparat (Fig. 10) besteht aus einem Luftreiniger *A*, dem Entwickelungskolben *B*, einem Verbrennungsrohr *C* mit Kupferoxyd, drei U-Rohren, von denen das erste *D* zum Trocknen dient und glasige Phosphorsäure enthält, während die beiden anderen E_1 und E_2 zur Aufnahme der Kohlensäure mit Natronkalk und zum Zurückhalten etwa vom Gasstrome fortgeführter Feuchtigkeit im zweiten Schenkel oben mit glasiger Phosphorsäure gefüllt sind. Diesen folgt eine Waschflasche *F* mit konzentrierter Schwefelsäure behufs Verhinderung des Zurücktretens von Feuchtigkeit aus dem Sauger in die Röhren. Die U-Röhren haben eingeschliffene Glasstopfen zum Abschlusse von der Luft beim Wägen. Gerstner und Ledebur schalten zwischen dem Verbrennungsrohr *C* und U-Rohr *D* noch ein Gefäß mit konzentrierter Schwefelsäure ein, um den Verbrauch an Phosphorsäure herabzumindern. Letztere befindet sich übrigens zweckmäßig in U-Rohren mit oben zugeschmolzenen Schenkeln. Der wichtigste Teil ist der Lösungskolben *B*[1]), dessen Abmessungen aus Fig. 11 zu entnehmen sind.

Fig. 11.



Der Kühler *a* befindet sich innerhalb des Kolbenhalses, in den er bei *b* eingeschliffen ist; der Rand des Kolbenhalses ist zu einem kleinen Trichter *c* erweitert, um einen Flüssigkeitsverschluß herstellen zu können. Seitlich ist ein fast bis auf den Boden reichendes Rohr in die Kolbenwand eingeschmolzen mit kugelförmiger Erweiterung behufs Verhinderung etwaigen Rücktrittes von Säure in den Luftreiniger und mit einem Trichter zum Einfüllen der Säuren; den Verschluß des letzteren bildet ein eingeschliffener langstieliger Stopfen. Das Einlaßrohr für die Säure darf nicht unter 6 mm weit sein, weil sonst leicht Ver-

[1]) Zu beziehen von Glasbläser Rob. Müller in Essen a. d. R.

stopfungen eintreten. Das Eintragen der Probe erfolgt mittels eines an einem Platindrahte hängenden Glaseimerchens *e* oder durch den weiten Trichter *d*.

Ausführung: Nachdem der Verbrennungskolben mit 25 ccm gesättigter Chromsäurelösung (sog. gereinigte, schwefelsäurehaltige, nicht sog. chemisch reine, welche häufig organische Stoffe enthält), 150 ccm Kupfersulfatlösung (200 g reines Salz in 1 Liter Wasser) und 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure beschickt, behufs Mischung der Flüssigkeiten gut umgeschüttelt, das Kühlwasser angelassen (es fließt zweckmäßig in entgegengesetzter Richtung, wie die Pfeile angeben) ist und die Flammen unter dem Verbrennungsrohre angezündet sind, wird die Säuremischung erhitzt und etwa 10 Minuten im Sieden erhalten. Nach dem Entfernen der Flamme stellt man die Verbindung mit dem Luftreiniger her und leitet etwa 10 Minuten lang einen mäßig starken Luftstrom durch den Apparat. Hierauf wird der Kolben mit dem Verbrennungsrohre, dieses mit den U-Röhren verbunden und abermals 5 Minuten Luft durchgeleitet. Nun werden die Absorptionsröhren geschlossen, ausgelöst, nach etwa 10 Minuten langem Liegen im Wagezimmer kurz geöffnet, mit einem weichen Waschleder oder einem seidenen Tuche abgerieben, auf die Wage gebracht und nach 5 Minuten gewogen. Nach dem Wiedereinschalten der Röhrchen wird die Probe eingetragen, in die Trichter des Kolbenhalses etwas Wasser oder Schwefelsäure gegeben und die Säuremischung erhitzt.

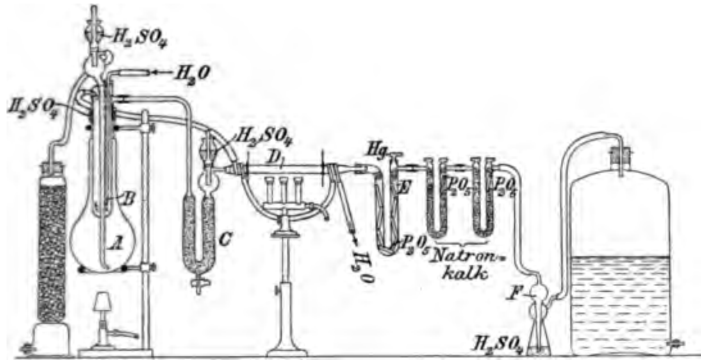
Die Einwage beträgt je nach dem Kohlenstoffgehalte des Probegutes 0,5 bis 5 g. Während der Verbrennung wird ein ganz schwacher Luftstrom durch den Apparat geleitet. Die Flamme unter dem Kolben ist so zu regeln, daß die Flüssigkeit nach 15 bis 20 Minuten ins Sieden kommt. Das Sieden wird 1 bis 2 Stunden lang unterhalten, hierauf die Flamme entfernt und etwa 2 Liter Luft durch den Apparat gesaugt. Die Natronkalkröhren werden dann geschlossen und für das Wägen vorbereitet, wie oben beschrieben.

Es hat sich herausgestellt, daß bei Anwendung von Kupfersulfat die Menge des als Kohlenwasserstoff u. s. w. entweichenden Kohlenstoffes ziemlich gleichmäßig ist und im Durchschnitte nahezu 2 Proz. beträgt; infolgedessen kann man bei Betriebsproben das Verbrennungsrohr weglassen und den Verlust an Kohlenstoff durch entsprechend höhere Einwagen ausgleichen. Wiegt man dann anstatt 2,7272 g 2,77 g oder statt 5,4544 g 5,54 g ein, so entspricht je 0,01 g gewogene Kohlensäure 0,1 bezw. 0,05 Proz. Kohlenstoff.

Bei Weglassung des Verbrennungsrohres und Anwendung der von Corleis empfohlenen U-Röhren mit schräg gerichteten Verbindungsrohren läßt sich der Apparat viel gedrängter aufstellen.

Gerstner (St. u. E. **14**, 589) vereinfacht den Lösungskolben dadurch, daß er das Zuleitungsrohr für die Schwefelsäure in den außerhalb des Kolbens angeordneten Kühler verlegt. Eine andere verbesserte Form gibt **Göckel** (Zsch. angew. Ch. 1900, **13**, 1034) an. Noch zweckmäßiger ist aber der Lösungskolben von **Wüst** (St. u. E. **15**, 389) (Fig. 12)[1]; auch dieser hat das genannte Rohr im Kühler *B*, welcher jedoch wieder in den Kolben *A* hineinragt; die Schliffstelle für die Dichtung im Kolbenhalse ist nicht am Kühlrohr selbst, sondern an einer besonderen Dichtungskappe angebracht und der Trichter für den Flüssigkeitsverschluß auf 3—4 cm erhöht. Diese Anordnung hat den großen Vorzug, daß man den einfacher gestalteten Kolben nach unten wegziehen kann, ohne daß eine Schlauchverbindung gelöst werden muß. Das Vortrocknen des Gases mittels Schwefelsäure erfolgt vor dem Verbrennungs-

Fig. 12.



rohre *D* in einem U-förmig gestalteten Perlenrohre *C* mit Ablaßhahn und Fülltrichter, der durch Schliffstopfen geschlossen ist. Man gewinnt mit diesem Rohre die Möglichkeit, die Schwefelsäure zu erneuern, ohne eine Verbindung lösen zu müssen. Die Anordnung vor dem Verbrennungsrohr ist jedoch nicht zu empfehlen, da nach **Ledeburs** Beobachtungen die Schwefelsäure nach dem Durchleiten der Gase einen ziemlich starken Geruch entwickelt, welcher an den des Aldehyds erinnert und vermuten läßt, daß unter Einwirkung der Chromsäure auf die Kohlenwasserstoffe eine in Schwefelsäure lösliche Verbindung entstehe, welche der Verbrennung im Kupferoxyd entgeht. Als Verbrennungsrohr verwendet **Wüst** ein mit Kupferoxyd gefülltes und an den Enden mit Wasser gekühltes Platinrohr, das viel rascher heiß wird als ein Glasrohr und dem Zerspringen nicht ausgesetzt ist.

[1]) Zu beziehen von Glasbläser **Rob. Müller** in Essen a. d. R.

c) Abscheidung des Kohlenstoffes durch Weglösen des Eisens und nachfolgende Verbrennung des Rückstandes. Die Zahl der Lösungsmittel für das Eisen unter Zurücklassung des Kohlenstoffes ist groß, die Reihe der Verfahren lang; die meisten sind unvollkommen und genügen den heute an die Genauigkeit der Ergebnisse gestellten Anforderungen keineswegs. Wir beschränken uns deshalb auf die Anwendung von Kupfersalzen als Lösungsmittel.

Lösen in Kupfersulfat. Lange Zeit war es üblich, das zerkleinerte Eisen mit dem Lösungsmittel zu übergießen, häufig umzurühren und nach erfolgter Umsetzung die Kupfer- und Eisenlösung von dem ausgeschiedenen Kupfer und dem Rückstande mittels Filtrierens durch Asbest zu trennen. Die Entstehung von Kohlenwasserstoffen auch in neutraler Kupfersulfatlösung verbietet jedoch das Verfahren. Särnström leitete deshalb die Gase, wie oben beschrieben, durch ein Verbrennungsrohr und benutzte einen ganz ähnlichen Apparat wie die vorbeschriebenen; die Oxydation des Kohlenstoffes mit Chromsäure erfolgt in Gegenwart der Metalllösung. Dieses Verfahren ist durch Lunge (mit Marchlewski), Ledebur, Wiborgh u. a. sowohl als genau wie als bequem ausführbar befunden und deshalb ziemlich verbreitet. Lunge (St. u. E. **11**, 666) benutzt folgende Reagentien:

1. gesättigte Kupfersulfatlösung;
2. Lösung von 100 g Chromsäure in 100 ccm Wasser;
3. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,65, mit Chromsäure gesättigt;
4. - - - - 1,71, desgl.
5. - - - - 1,10, rein;
6. käufliches Wasserstoffsuperoxyd.

Die Verwendung dieser Reagentien, sowie die Einwage erfolgt je nach dem Kohlenstoffgehalte der Eisensorte verschieden; eine Übersicht gewährt folgende Tabelle:

Kohlenstoffgehalt Proz.	Einwage g	Kupfersulfatlösung ccm	Chromsäurelösung ccm	Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,65 ccm	1,71 ccm	1,10 ccm	Wasserstoffsuperoxyd ccm
über 1,5	0,5	5	5	135	—	30	1
1,5—0,8	1	10	10	130	—	25	2
0,8—0,5	2	20	20	130	—	5	2
0,5—0,25	3	50	45	—	75	5	2
unter 0,25	5	50	50	—	70	5	2

Zuerst wird die abgewogene Eisenprobe in dem Lösungskolben des oben beschriebenen Apparates nur mit der Kupfersulfatlösung übergossen und damit genügend lange in Berührung gelassen.

Diese Zeit ist erheblich und beträgt bei Roheisen mindestens 6 Stunden, bei schmiedbarem Eisen mindestens 1 Stunde. Während des Lösens ist die Berührung mit der Flüssigkeit häufig durch Umschütteln zu befördern.

Nach beendeter Umsetzung wird der Kühler auf den Kolben gesetzt, das Gasabführungsrohr mit dem Verbrennungsrohre verbunden, zuerst die aus der Tabelle zu entnehmende Menge Chromsäurelösung, darauf die starke und schließlich zum Nachspülen die schwache Schwefelsäure langsam eingefüllt. Jetzt stellt man den Sauger an, leitet die Verbrennung des Kohlenstoffes durch schwaches Erwärmen des Kolbens ein, entfernt die Flamme sofort, sobald die Entwicklung von Gasen zu stürmisch wird, setzt sie aber später wieder unter und erhält den Kolbeninhalt eine halbe Stunde in schwachem Sieden. Hiernach nimmt man die Flamme weg, bringt 1 bis 2 ccm käufliches Wasserstoffsuperoxyd in den Trichter und läßt es langsam in den Kolben laufen. Die bei Berührung von Wasserstoffsuperoxyd und Chromsäure auftretende Sauerstoffentwicklung treibt alle in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure vollständig aus; dann leitet man etwa 1 l Luft durch den Apparat, schließt die Absorptionsröhren und bringt sie zur Wägung.

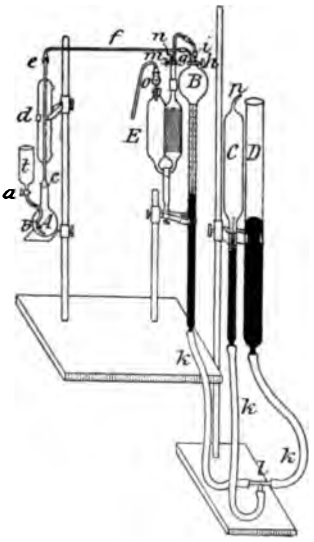
Lösen in Kupferammoniumchlorid nach Mc Creath. Das Verfahren ist nicht ganz so genau (St. u. E. **7**, 13; **11**, 50) wie das vorige, hat aber den Vorzug schnellerer Ausführbarkeit und wird deshalb für die Analyse kohlenstoffreicherer Eisensorten immer noch mit Vorteil verwendet. Der abgeschiedene Kohlenstoff wird hier auf einem Filter gesammelt und entweder mit Sauerstoff oder mit Chromsäure verbrannt.

Als Lösungsmittel dient neutrales Kupferammoniumchlorid (300 g auf 1 l), wovon 50 ccm für 1 g Eisen erforderlich sind. Man bringt das Eisen in der oben angegebenen Menge in einen Erlenmeyerkolben, gießt das Lösungsmittel darauf und schüttelt nun recht häufig um, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erwärmen auf 40—50°. Das Eisen löst sich unter Abscheidung von Kupfer sehr rasch auf; später geht auch das letztere wieder in Lösung und binnen 25—30 Min. hat man nur Kohlenstoff, Silicium-, Phosphor- und Schwefeleisen u. s. w. als Rückstand. Scheidet sich beim Lösen oder nachher basisches Eisensalz aus, so bringt man dasselbe vor dem Filtrieren mit einigen Tropfen Salzsäure in Lösung. Man filtriert nun auf ein ausgeglühtes Asbestfilter, prüft das zuerst Durchlaufende durch Verdünnen mit Salzsäure und Wasser bis zur Durchsichtigkeit auf etwa durchs Filter gegangene Kohleteilchen, wäscht zuerst mit Kupferammoniumchlorid, dann mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, hierauf mit Alkohol, zuletzt mit Äther und trocknet bei sehr niedriger Temperatur.

Verbrennung mit Sauerstoff. Den Asbest mit dem Kohlenstoff bringt man in ein Platinschiffchen, wischt die letzten Reste mit etwas feuchtem Asbest aus dem Trichter und verbrennt nun genau wie bei der Elementaranalyse. Der Kohlenstoff beginnt unter der Einwirkung des Sauerstoffes rasch zu glimmen; man kann deshalb bei Verwendung eines gläsernen Verbrennungsrohres sehr gut beobachten, ob die Verbrennung beendet ist. Um nicht durch zurückgehaltene Spuren von Chlor, das sich durchaus nicht leicht vollständig auswaschen läßt, sowie durch die aus dem Schwefeleisen gebildete Schwefelsäure zu hohe Ergebnisse zu erhalten, ist es erforderlich, hinter das Kupferoxyd eine Lage Bleichromat und eine Silberspirale in das Verbrennungsrohr zu schieben.

Verbrennung mit Chromsäure nach Ullgren. Hierfür filtriert man den Kohlenstoff zweckmäßig in einem 75 mm langen, 15 mm weiten Rohrtrichter auf ausgeglühtem Asbest. Der Apparat kann derselbe sein, der zur unmittelbaren Verbrennung des Eisens dient, doch kann man auch einen einfacheren Apparat ohne Kühler benutzen, auf dessen mit angeschmolzenem Abzugsrohr versehenem Lösungskolben Erlenmeyerscher Form der Hahntrichter unmittelbar mit Schliff aufsitzt. Nachdem der Trichter mit dem Kohlenstoff in den Verbrennungskolben gebracht ist, wird der Apparat zusammengesetzt, auf Dichtigkeit geprüft und einige Liter kohlensäurefreier Luft durchgeleitet; hierauf schließt man die Absorptionsröhren an, trägt das Oxydationsmittel (auf je 1,5 g Eisen 60 ccm eines Säuregemisches, bestehend aus einem Raumteil Chromsäurelösung 3 : 10 und fünf Raumteilen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,83) ein, erhitzt den Kolben schwach, bringt den Inhalt sehr allmählich (binnen 1—1½ Stunden) zum Sieden, erhält darin kurze Zeit und leitet 3—4 l gereinigte Luft durch den Apparat. Hierauf werden die Absorptionsröhren ausgelöst, zum Wägen vorbereitet und gewogen.

Fig. 18.



Volumetrische Bestimmung der Kohlensäure. Statt die entwickelte Kohlensäure zu absorbieren und zu wägen, kann man sie auch dem Volumen nach bestimmen. Vorrichtungen und Verfahren hierfür geben Wiborgh (St. u. E. **7**, 465), Vogel (St. u. E. **11**, 486), Lunge und Marchlewski (St. u. E. **11**, 666; Zsch. angew. Chem. 1891, 412), Reinhardt (St. u. E. **12**, 648), Hempel (Gewerbfl. Verh. **72**, 470) u. a. an.

Lunges Apparat (Fig. 15) besteht aus einem einschließlich des Halses 200 ccm fassenden Kolben *A*, in dem ein fast am Boden in eine feine Spitze ausmündendes Rohr *b* mit Hahn *a* und ebenfalls 200 ccm Inhalt besitzendem Trichter *t* eingeschmolzen ist. In den Hals des Kolbens ist ein Stopfen *c* eingeschliffen, welcher sich in den Glaskühler *d* fortsetzt; auf das obere Ende dieses ist wieder ein kleiner Helm *e* aufgeschliffen, an dem das zum Gasvolumeter *BCD* führende Haarrohr *f* sitzt. Die Schliffe bei *a*, *c* und *e* müssen so vollkommen sein, daß sie ohne alles Fett schon bei Befeuchtung mit Wasser luftdicht schließen. Da Schliff *e* erst ganz zuletzt nur mit abgekühlter Flüssigkeit in Berührung kommt, so ist er allenfalls entbehrlich und kann durch eine Gummiverbindung der glatt aufeinander stoßenden Röhren ersetzt werden. Man verfährt nun zunächst, wie S. 60 beschrieben ist. Nach beendigter Lösung des Eisens in Kupfersulfat wird der Kühler *d* auf den Kolben *A* gesetzt und das Haarrohr *f* mit dem Kühler einerseits, mit dem Gasvolumeter anderseits verbunden. Nun evakuiert man durch sechsmaliges Senken und Heben des Niveaurohres und schließt den Hahn des Gasmeßrohres. Hierauf läßt man durch *t* und *a* die in der Tabelle auf S. 60 angegebenen Säuremengen in langsamem Strahle nach *A* fließen, schließt *a*, öffnet den Dopelhahn *h* des Gasmeßrohres *B*, stellt das Niveaurohr möglichst niedrig und vollzieht die Verbrennung des Kohlenstoffes, wie oben angegeben ist. Das durch den Kühler fließende Wasser bewirkt, daß während des Siedens weder Dampf noch Wasser in irgend erheblicher Menge bis in das Gasmeßrohr gelangt, wenn es auch ein wenig betaut wird, sodaß das Gas mit Feuchtigkeit gesättigt bleibt. Nachdem alle in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure durch die kräftige Sauerstoffentwicklung aus dem eingetragenen Wasserstoffsuperoxyd (s. o.) ausgetrieben ist, läßt man durch *t* und *a* heißes Wasser in *A* eintreten, bis die Flüssigkeit die ganze Kapillare *f* bis zum Hahne *h* erfüllt, den man sofort abschließt. Man mißt nun die gesamte in dem Meßrohre befindliche Gasmenge, absorbiert die Kohlensäure in dem Orsatrohr *E* durch Natronlauge und mißt zurück. Sollte die Gasmenge nicht ausreichen, um eine Ablesung unterhalb der Kugel zu gestatten, so saugt man vor der Absorption durch Rohr *n* und Hahn *m* etwas kohlensäurefreie Luft in *B* ein; ob dies nötig ist, ergibt das Volumen des Gases nach vorläufigem Einstellen des Niveaurohres *C* auf das Niveau im Meßrohre. Beträgt das Volumen bei schmiedbarem Eisen weniger als 130 ccm, bei Roheisen weniger als 140 ccm, so muß man soviel Luft einsaugen, daß diese Gasmengen erreicht werden. Über die Verwenduug des „Reduktionsrohres“ *C* vgl. Bd. I S. 158 ff.

Jedes auf 0^0 und 760 mm Spannung reduzierte Kubikzentimeter Kohlensäuregas entspricht 0,536 mg Kohlenstoff.

Das kolorimetrische Verfahren der Kohlensäurebestimmung von Terre noire (St. u. E. 5, 259), beruhend auf der Farbenwandlung einer durch die Kohlensäure zu Kaliumpermanganat oxydierten Kaliummanganatlösung, kann nicht empfohlen werden.

d) Abscheidung des Kohlenstoffes durch Weglösen des Eisens und Bestimmung der Menge durch Farbenvergleichung.

Strichprobe von Peipers (St. u. E. 15, 999; Zsch. angew. Chem. 1895, 321, 466). Das zu probierende Kohleneisen wird auf einem unglasierten Porzellantäfelchen so lange stark gerieben, bis ein Fleck von gewisser dunkler Färbung entsteht. Auf gleiche Weise stellt man je nach dem vermuteten C-Gehalt der Probe mittels Normalstahlen von bekanntem, stufenweise steigendem C-Gehalte neben dem vorhandenen Flecken gleiche Flecken her (Fig. 14) und taucht die Porzellantafel in eine etwa $12^1/_2$-proz. Lösung von $CuCl_2 . 2NH_4Cl$, welche das Fe unter Kupferfällung vom C weglöst. Hat sich das gefällte Cu in der Flüssigkeit wieder aufgelöst, so taucht man das Täfelchen in Wasser und ver-

Fig. 14.

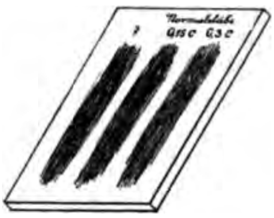
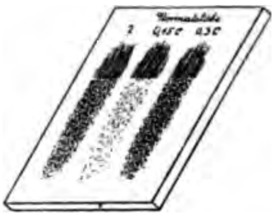


Fig. 15.



gleicht die Färbung der Flecken (Fig. 15). Fällt diese Färbung des zu prüfenden Eisens zwischen diejenige der von den Musterstäben mit bekanntem Gehalte herrührenden Flecken, so liegt auch die zu ermittelnde Kohlenstoffmenge in diesen Grenzen; wenn nicht, so muß man entsprechend andere Musterstäbe verwenden.

Der gleichmäßige Auftrag des sehr verschieden harten Eisens und Stahles macht anfänglich einige Schwierigkeiten, die jedoch durch Übung überwunden werden. Der Vorzug des Verfahrens gegenüber dem kolorimetrischen nach Eggertz (S. 66) besteht darin, daß alle Kohlenstoffarten die gleiche Färbung ergeben, es also gleichgültig ist, ob man es mit naturhartem oder mit gehärtetem Stahle zu tun hat.

e) Abscheidung des Kohlenstoffes durch Verflüchtigen des Eisens und nachfolgende Verbrennung des Rückstandes. Als Verflüchtigungsmittel dient in der Regel Chlorgas (Wöhler), seltener Chlorwasserstoffgas (Deville); wegen der Unannehmlichkeiten, die mit der Verwendung von Chlorgas verbunden sind, der umständlicheren und

zeitraubenden Ausführung sowie der Möglichkeit, leicht etwas zu geringe Werte zu finden, wird das Verfahren nicht häufig angewendet, ist aber unentbehrlich für siliciumreiche und für Chrom-Legierungen.

Der Apparat besteht aus einem Entwickelungskolben für Chlorgas oder einer Flasche mit zusammengepreßtem Chlorgase, einer mit Wasser gefüllten Waschflasche, einem zweiten Waschgefäße mit konzentrierter Schwefelsäure, einem U-Rohre mit glasiger Phosphorsäure, einem Verbrennungsofen mit einem mindestens 16 mm weiten, am Austrittsende rechtwinkelig umgebogenen Verbrennungsrohr und einem Becherglase mit Schwefelsäure zur Verhinderung des Zurücktretens von Luft, in welches das Verbrennungsrohr eintaucht. Das Ganze ist unter einem gutziehenden Dunstabzug aufzustellen.

In den Chlorgasentwickler von etwa $1^1/_2$ Liter Inhalt bringt man ein durch Zusammenreiben erzeugtes Gemisch von 190 g Braunstein und 280 g Kochsalz und, wenn die Gasentwickelung beginnen soll, 350 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 2). In das Verbrennungsrohr schiebt man ein Schiffchen von Porzellan, in dem die Probe (0,5 bis 1 g) in sehr dünner Schicht ausgebreitet ist, stellt alle Verbindungen her, beginnt durch schwaches Erhitzen des Kolbens mit der Chlorentwickelung, verdrängt alle Luft aus Waschgefäßen und Verbrennungsrohr durch längeres Hindurchleiten von Chlor, entzündet an dem Austrittsende die erste Flamme und erst allmählich nach Maßgabe des Fortschrittes in der Verflüchtigung auch die übrigen. Obgleich Eisenchlorid schon in niedriger Temperatur entsteht und sich verflüchtigt, so muß doch, um auch schwerflüchtige Chloride zu vertreiben, zuletzt auf Rotglut erhitzt werden. Trotzdem bleibt immer außer Chromchlorid auch Manganchlorür zurück (Hampe, Chem.-Ztg. **14**, 1777). Ist alles verflüchtigt, so läßt man im Chlorstrom erkalten und bringt das Schiffchen in ein Becherglas mit kaltem Wasser, um Chlor und Chloride wegzulösen. Chromchlorid ist nicht löslich; hat man also chromhaltiges Eisen mit Chlor behandelt, so muß dem Lösen ein Glühen im Wasserstoffstrom in einem zweiten Verbrennungsrohre vorausgehen, wodurch lösliches Chromchlorür erhalten wird. Man spritzt den Kohlenstoff aus dem Schiffchen in das Becherglas, filtriert auf ein Asbestfilter und verbrennt ihn im Sauerstoffstrom oder in Chromsäure, wie oben beschrieben wurde.

Bestimmung einzelner Arten von Kohlenstoff. a) Graphit und Temperkohle. Beide sind in Säuren unlöslich, ihre Trennung und gesonderte Bestimmung ist deshalb z. Z. nicht möglich. Temperkohle tritt aber in wenigen, an Kohlenstoff reichen Eisensorten, z. B. in weißem Roheisen und auch in diesem nur nach lange anhaltendem Glühen auf. Die gebundenen Kohlenstoffe lösen sich in Salzsäure nicht vollständig, wohl aber in Salpetersäure, weshalb letztere als

Lösungsmittel bei Bestimmungen der freien Kohlenstoffarten des Eisens anzuwenden ist. Durch die Versuche von Ledebur (Gewerbfl. Verh. **72**, 308) ist das einzuhaltende Verfahren vereinfacht und festgelegt, wie folgt: Von graphitreichem Eisen löst man 1 g, von hellgrauem Roheisen oder von geglühtem Weißeisen 2 bis 3 g in einem Erlenmeyerkolben in Salpetersäure vom sp. Gew. 1,2 (25 ccm auf je 1 g Eisen) und taucht während des ersten starken Angriffes das Gefäß behufs Kühlung in kaltes Wasser. Dann erhitzt man auf dem Sandbad unter häufigem Umschütteln während zwei Stunden bis nahe zum Sieden, filtriert dann nach vorgängigem mäßigen Verdünnen mit Wasser durch ein ausgeglühtes Asbestfilter, übergießt den Rückstand mit kaltem Wasser, filtriert und bringt ihn selbst auf das Filter, wäscht mit kaltem Wasser, bis im Ablauf Eisen mit Rhodankalium nicht mehr nachweisbar ist und verbrennt die Kohle in Chromsäure ohne oder in Sauerstoff nach vorgängigem Trocknen, wie oben beim Kupferammoniumchloridverfahren beschrieben ist, zu Kohlensäure.

b) Gebundene Kohlenstoffe. Karbidkohle kann für sich allein bestimmt werden, wie S. 69 beschrieben ist, Härtungskohle dagegen nicht; ihr Betrag ist vielmehr aus den Werten für Gesamtkohlenstoff, freie Kohlenstoffe und Karbidkohle als Differenz zu berechnen. Erkaltet Eisen aus heller Glühhitze langsam auf gewöhnliche Temperatur, wie es im Hüttenbetriebe in der Regel der Fall ist, erfolgt also weder eine plötzliche Abkühlung durch Abschrecken im Wasser oder einer anderen Kühlflüssigkeit, noch ein besonders langsames Abkühlen durch Bedecken mit schlechten Wärmeleitern bezw. Ausglühen, so ist das Verhältnis zwischen Karbid- und Härtungskohle jederzeit nahezu dasselbe. Aus diesem Grunde kann das nachstehend beschriebene Verfahren von Eggertz, das zwar nur die Karbidkohle in ihrem vollen Betrage nachweist, doch zur Bestimmung der Gesamtmenge der gebundenen Kohlenstoffe dienen; denn es beruht auf dem Vergleiche der braunen Farbe einer salpetersauren Lösung der Probe mit der Farbe einer auf gleiche Weise hergestellten Lösung von Normalen, deren Gesamtkohlenstoffgehalt nach irgend einem der vorbeschriebenen Verfahren genau ermittelt ist.

Die Eggertzsche kolorimetrische Kohlenstoffprobe ist anwendbar für alle Arten schmiedbaren Eisens, mit Ausnahme der Chrom- und Nickelstahle, weil die grüne Farbe der Nickel- und die gelbe der Chromlösung die der Kohlenstofflösung verändert.

Sie beruht auf der Erscheinung, daß beim Auflösen von Eisen in Salpetersäure der gebundene Kohlenstoff sich mit löst und die Flüssigkeit, je nach seiner Menge, mehr oder weniger dunkelbraun färbt. Die Farbe wird durch Eisenchlorid verändert; die Salpetersäure muß daher

chlorfrei sein. Die Farbe des Eisennitrates macht man durch Verdünnen auf mindestens 8 ccm unschädlich. Von den im Eisen häufiger auftretenden Stoffen sind Phosphor, Schwefel und Kupfer ohne jeden Einfluß auf die Farbe; Silicium und Wolfram geben unlösliche Säuren, die, wie auch etwa vorhandener Graphit, abfiltriert werden. Schwache Färbungen, wie sie zuweilen von Mangan und Vanadin erzeugt werden könnten, verschwinden beim Verdünnen auf 8 ccm.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes erfolgt nun derart, daß man die Farbe der Lösung des zu probierenden Eisens durch Verdünnen in Übereinstimmung bringt mit der einer auf ganz gleiche Weise und zu gleicher Zeit hergestellten Lösung von Normalstahl mit bekanntem Kohlenstoffgehalt. Die gelösten Kohlenstoffmengen stehen dann im umgekehrten Verhältnisse zu dem Volumen der Flüssigkeiten.

Das zweckmäßigste Verfahren ist nach Eggertz (Jern. Kont. Ann. **36**, 5. St. u. E. **2**, 444) folgendes: 0,1 g Normalstahl mit 0,8 Proz. Kohlenstoff und 0,1 g des zu untersuchenden Eisens (bei weißem Roheisen nur 0,05 g) werden je in einem Probierröhrchen von 15 mm Weite und 120 mm Länge nach und nach mit wenig Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. übergossen, bis das Aufschäumen vorüber ist; dann setzt man den Rest der Säure zu. Die erforderliche Menge beträgt für 0,25 Proz. Kohlenstoff 2,5 ccm, für 0,3 Proz. 3 ccm, für 0,5 Proz. 3,5 ccm und für 0,8 Proz. 4 ccm, für weißes Roheisen aber 7 ccm. Etwas zu viel Säure schadet nicht, wohl aber zu wenig, weil damit die Lösung zu dunkel ausfällt. Ist der Kohlenstoffgehalt ganz unbekannt, so beginnt man mit 2,5 ccm Salpetersäure und setzt mehr zu, sobald man aus der Farbe der Lösung und aus der Menge der abgeschiedenen Kohlesubstanz erkennt, daß mehr erforderlich ist. Die bedeckten Probierröhrchen bringt man nun in ein kleines, mit durchlöchertem Deckel versehenes Wasserbad, das im Sieden erhalten wird. Nach $^3/_4$ Stunden ist die Lösung beendet, was am Aufhören jeder Gasentwickelung erkannt wird. Häufig bemerkt man an der Glaswand einen rotgelben, sublimatähnlichen Beschlag von basischem Eisennitrat, den man durch Schütteln ablöst. Macht er die Flüssigkeit unklar, so muß man ihn durch Filtrieren abscheiden. Früher löste man bei 80°, wobei der Beschlag nicht entsteht; die Lösung dauert dann aber $1^1/_2$—2 Stunden. Spüller (St. u. E. **19**, 825) beschleunigt das Lösen so, daß es in 5 Min. beendet ist durch Einstellen der Röhren in ein auf 135° erhitztes Paraffinbad. Um übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen, müssen die a. a. O. mitgeteilten Vorschriften genau innegehalten werden. Auchy (Journ. Am. Chem. Soc. 1903, **25**, 999) wägt, um bessere Durchschnittsproben zu haben, 1 g ein, löst in 20 ccm Salpetersäure unter Kühlen in Eiswasser, füllt auf 25 ccm mit Wasser auf und entnimmt je 5 ccm zur Farbenvergleichung. Nach er-

folgter Lösung setzt man die Röhren in ein mit kaltem Wasser gefülltes und durch eine Pappkappe vor Tageslicht (welches die Lösungen rasch bleicht) geschütztes Becherglas zum Abkühlen und gießt sie dann in 15 mm weite und in 0,05 ccm geteilte, 30 ccm fassende Meßröhren aus. Die Normallösung wird (einschließlich des Spülwassers) so weit verdünnt, daß auf je 0,1 Proz. Kohlenstoff 1 ccm Flüssigkeit kommt. Die Probelösung erhält so lange Wasserzusatz, bis Farbengleichheit hergestellt ist. Die Mischung muß sorgsam nach jedesmaligem Zusatze von Wasser erfolgen. Die Farbenvergleichung, die wichtigste Operation, ist am leichtesten bei Ausschluß jeder seitlichen Beleuchtung auszuführen; zu diesem Zwecke setzt man die Röhren in einen kleinen, nur hinten und vorn offenen, an der dem Licht zugewandten Seite 26 mm, an der entgegengesetzten 120 mm weiten und innen schwarz gestrichenen Holzkasten, der in der oberen Wand 2 Bohrungen für die Gläser hat.

Auf diese Weise würde man den Kohlenstoff nur von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$ Proz. bestimmen können, was heute nicht mehr genügt; für schärfere Bestimmungen benutzt man deshalb entweder mehrere Normaleisensorten mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt, oder man verdünnt die angegebene Normallösung auf $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$ und $^1/_{20}$ normal. Ersteres Verfahren ist vorzuziehen. Lösungen von weißem Roheisen werden durch Ausscheidung einer humusartigen Substanz bald unklar; die Ablesung muß deshalb rasch erfolgen. In gehärtetem Stahl kann der Kohlenstoffgehalt nicht nach der Eggertzschen Probe bestimmt werden, da die Härtungskohle hellere Lösungen ergibt als die Karbidkohle; durch Erhitzen bis zur Braunwärme wandelt sich aber erstere in letztere um und die Ergebnisse der Probe sind dann richtig.

Britton änderte Eggertz' Probe dahin ab, daß er eine große Anzahl Normallösungen (15 für 0,02—0,30 Proz. Kohlenstoffgehalt) herstellte und nun die immer auf dasselbe Volumen verdünnte Probelösung mit diesen verglich. Da Eisenlösungen nicht haltbar sind, so verwendete er solche von gebranntem Zucker in Alkohol bezw. von gebranntem Kaffee; aber auch diese verändern sich mit der Zeit. Eggertz stellte dann durchaus haltbare Normallösungen aus Metallsalzen her. Neutrales Eisenchlorid löst man in Wasser, mit 1,5 Proz. Salzsäure von 1,15 spez. Gew. versetzt, neutrales Kobalt- und Kupferchlorid in solchem mit 0,5 Proz. Salzsäure zu Flüssigkeiten, die 0,01 g Metall im ccm enthalten. Nimmt man von ihnen 8 ccm Eisenchlorid, 6 ccm Kobaltchlorid, 3 ccm Kupferchlorid und 5 ccm Wasser mit 0,5 Proz. Salzsäure, so erhält man eine Lösung von vollkommen derselben Farbe, wie die eines kohlehaltigen Eisens in verdünnter Salpetersäure, die 0,1 Proz. Kohlenstoffgehalt auf 1 ccm entspricht. Diese Lösung kann man mit 0,5 Proz. Salzsäure haltendem Wasser weiter verdünnen, zu welcher Normalfarbe

man will; der Wasserzusatz ist nahezu proportional dem Kohlenstoffgehalte.

J. Stead (St. u. E. 3, 539) vergleicht nicht die braunen Lösungen von Eisennitrat, sondern die basischen Filtrate nach dem Ausfällen des Eisens. Er löst je 1 g vom Normal- und vom Probeeisen bei 90 bis 100° in Salpetersäure von 1,20 spez. Gew., fügt nachher je 30 ccm heißes Wasser und 13 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,27 hinzu, schüttelt tüchtig durch, füllt auf 60 ccm mit Wasser auf und filtriert nach 10 Min. Von der Normallösung gießt man eine 50 mm hohe Schicht in ein Glasrohr und von der Probelösung so viel in ein zweites von gleichen Maßen, bis die Flüssigkeitssäulen von oben her gesehen gleiche Farbe zeigen. Der Kohlenstoffgehalt beider steht im umgekehrten Verhältnis zur Höhe der Säulen. Die Richtigkeit der Ergebnisse soll weder durch Salzsäure, noch durch die Gegenwart von Härtungskohle beeinträchtigt werden. Die Einrichtung des von ihm erfundenen Chromometers, das übrigens durchaus nicht erforderlich ist, kann aus der Quelle ersehen werden.

Die gesonderte Bestimmung der Karbidkohle erfordert die vorausgehende Trennung des Eisenkarbides von dem diese chemische Verbindung einschließenden Eisen. Da nach den grundlegenden Untersuchungen C. G. Friedrich Müllers (St. u. E. 8, 292) diese Verbindung nur in sehr verdünnten, kalten Säuren ungelöst bleibt, durch konzentrierte Säuren aber oder in höherer Temperatur teils gelöst, teils unter Abscheidung von Kohlenstoff zersetzt wird, so muß sehr vorsichtig verfahren werden. Man löst je nach dem Kohlenstoffgehalt 1—3 g möglichst fein zerteiltes Eisen in einem Kolben bei Luftausschluß durch einen Kohlensäure-, Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom in sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 9 oder 1 : 10, 30 ccm auf jedes Gramm Eisen) bei gewöhnlicher Temperatur während 2 bis 3 Tagen unter öfterem Umschütteln. Dann filtriert man auf ein Asbestfilter, wäscht bis zum Verschwinden der Eisenreaktion im durchlaufenden kalten Waschwasser und verbrennt im Sauerstoffstrom oder in Chromsäure. Enthielt das Eisen auch Graphit und Temperkohle, so sind diese in einer zweiten Probe zu bestimmen; der Unterschied beider Ergebnisse ist die Karbidkohle. Die Härtungskohle hat sich beim Lösen als Kohlenwasserstoff verflüchtigt.

Mangan. Die oben für die Manganbestimmung in Erzen angegebenen Verfahren sind sämtlich auch auf Eisen anwendbar, ja z. T. waren sie ursprünglich nur für dieses bestimmt und sind erst nachträglich durch entsprechende Abänderung für Erze brauchbar gemacht worden. Es kann deshalb hier lediglich auf den betreffenden Abschnitt verwiesen werden (S. 12 ff.).

Außer diesen gibt es jedoch noch verschiedene Bestimmungsverfahren, welche sich für die Erzanalyse nicht gut, wohl aber für die des Eisens eignen; sie sind oben weggelassen worden und sollen hier nachgeholt werden.

Der Mangangehalt des Roheisens beträgt häufig, z. B. in Gießereieisen, weniger als 1 Proz., öfter, z. B. in Puddel-, Thomas- und Bessemerroheisen 2 — 4 Proz., in Spiegeleisen 5 — 20 Proz., in Eisenmangan selbst bis 90 Proz. Hierauf muß man bei der Einwage Rücksicht nehmen. Die Manganmengen sind fast immer so groß, daß man mit 1 g Substanz genug hat; von sehr manganreichen Sorten wird man nur $^1/_2$ g in Arbeit nehmen. Vom schmiedbaren Eisen enthalten die Flußeisensorten immer mindestens einige Zehntelprozente, auch bis nahe 1 Proz., so daß 1 g ebenfalls als ausreichend zu erachten ist. Nur Schweißeisen ist so manganarm, daß man mehrere Gramm (2—3) einwägen wird.

Das Eisen bringt man durch Salzsäure in Lösung; ist der Rückstand irgend erheblich, wie z. B. bei grauem Roheisen, so wird man ihn aufschließen; bei weißem Roh- und schmiedbarem Eisen ist es nicht erforderlich. Immer aber muß man, sofern man eine Gewichtsanalyse ausführt, die lösliche Kieselsäure durch Eindampfen zur Trockne abscheiden. Bezüglich des weiteren Verfahrens bei der Gewichtsanalyse kann lediglich auf das oben bei der Erzuntersuchung Gesagte verwiesen werden.

Was die Maßanalyse anlangt, so bedient man sich zweckmäßig ebenfalls

a) des Permanganat-Verfahrens von Volhard-Wolff (S. 39) und nimmt

bei Roh- und schmiedbarem Eisen 1 g,

bei hochmanganhaltigem Spiegeleisen und Eisenmangan 0,5 g,

bei mehr als 50-proz. Eisenmangan nur 0,3 g in Arbeit.

Wir bringen die Probe in eine mit Uhrglas bedeckte Porzellanschale oder in einen kleinen (75 mm Bodendurchmesser), hohen Erlenmeyerkolben, geben 15 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 hinzu, lösen, zuletzt unter Erhitzen, und dampfen scharf zur Trockne. Die trockene Masse nehmen wir in 20 ccm Salzsäure auf, versetzen mit 3 g Kaliumchlorat, überzeugen uns von der Abwesenheit von Eisenchlorür, erwärmen bis zum Verschwinden des Chlorgeruches, verdünnen, filtrieren in einen 1 Liter-Erlenmeyerkolben, waschen mit salzsäurehaltigem Wasser aus, fällen mit Zinkoxyd und verfahren nun genau so, wie es oben S. 40 beschrieben ist.

Hat man sehr zahlreiche Proben auszuführen, besonders in kohlenstoffreichem Eisen, so kann man auch das zeitraubende Eindampfen und

Abfiltrieren des Kohlenstoffes sowie die Oxydation mit Kaliumchlorat umgehen, wenn man nach v. Reis' (Zsch. angew. Ch. 1892, 604, 672) Abänderungen arbeitet.

Man wägt zweimal je 1 g Roheisen ein, löst es in Porzellanschalen mit 25 ccm Säuregemisch (275 Vol. Wasser, 125 Vol. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), 100 Vol. konz. Schwefelsäure) auf freier Flamme und dampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen ein, versetzt nach genügender Abkühlung mit 100 ccm Wasser und 10 ccm Säuregemisch, erwärmt bis zu vollständiger Lösung der Salze, spült in einen Erlenmeyerkolben von 1 Liter Inhalt, setzt 3 g Baryumsuperoxyd und 5 ccm konz. Salpetersäure zu behufs Oxydation des Kohlenstoffes, zerstört den Überschuß des Baryumsuperoxydes durch Sieden während 2 bis 3 Minuten, setzt 300—400 ccm Wasser von 90° zu, fällt mit deutlichem Überschusse von Zinkoxydmilch und kann nun titrieren mit Permanganatlösungen, welche 5 mg bezw. 1 mg Mangan im Kubikzentimeter entsprechen. Zum Rücktitrieren eines Überschusses von Kaliumpermanganatlösung benutzt v. Reis Mangansulfatlösung von gleichem Werte wie jene. Man titriert so weit zurück, bis noch die von 0,1 ccm Kaliumpermanganatlösung erzeugte Färbung übrig bleibt.

Statt des vorbeschriebenen ist in einigen Hüttenlaboratorien

b) das Kaliumchlorat-Verfahren von Hampe und Ukena in Gebrauch, das nach den Vereinbarungen der Kommission des Vereines deutscher Eisenhüttenleute für einheitliche Prüfungsverfahren in folgender Weise ausgeführt wird:

Grundlage des Verfahrens bildet die Ausscheidung von Mangansuperoxyd aus Mangansalzen beim Kochen mit Salpetersäure und Kaliumchlorat. Der Niederschlag enthält geringe Mengen Eisen, weshalb er sich zu gewichtsanalytischer Bestimmung nicht eignet; für die Maßanalyse ist das ohne Belang; sind aber Kobalt, Blei und Wismut in größerer Menge vorhanden, so werden sie z. T. mitgefällt und beeinträchtigen die Richtigkeit der Ergebnisse. Es genügt jedoch, den abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag mit Salpetersäure und Oxalsäure zu lösen und nochmals mit Kaliumchlorat zu fällen. Kupfer, Nickel, Zinn und Phosphorsäure sind unschädlich. Bedingungen für das Verfahren sind: 1. die Flüssigkeit darf nur Nitrate enthalten und muß sehr konzentriert sein; 2. Schwefelsäure beeinträchtigt die Manganfällung erst, wenn in erheblicherer Menge vorhanden, kann aber durch Ausfällen mittels Baryumnitrates unschädlich gemacht werden; 3. Salzsäure darf nicht anwesend sein.

Man löst von Stahl 5 g, von Eisenmangan 0,3, von Spiegeleisen 0,5, von strahligem und Thomaseisen 1 g, von manganärmerem Roheisen 2 g in einem Kolben von $^1/_2$ Liter Inhalt in 70 ccm Salpetersäure vom

spez. Gew. 1,2, indem man zuerst 20, dann 10 ccm und, wenn sich die Reaktion gemäßigt hat, den Rest zusetzt, läßt stehen, bis die Lösung nur noch einen schleimigen Rückstand zeigt und erhitzt etwa eine Minute, bis sie ganz klar ist. Zu Eisenmangan u. s. w. gibt man sämtliche Säure auf einmal zu und löst auf dem Feuer. Man läßt die Flüssigkeit abkühlen, schüttet durch einen weithalsigen Trichter 11 g Kaliumchlorat in Krystallen zu, bringt den Kolben wieder auf das Feuer und kocht bei mäßiger Flamme binnen 25 bis 40 Minuten auf 30 bis 40 ccm, bei Eisenmangan soweit als möglich ein. Die Chlordämpfe müssen ganz verschwunden und die Lösung klar sein, wenn das Mangan vollständig ausgefallen sein soll.

Es ist wesentlich, bei nicht zu großer Flamme einzudampfen; zu rasches Einkochen ergibt einen schleimigen, schwer löslichen Niederschlag.

Graues Roheisen löst man zunächst in 50 ccm Salpetersäure in einem Becherglase, dampft auf die Hälfte ein, verdünnt vorsichtig durch Hinabfließenlassen an der Wand mit heißem Wasser ohne Aufrühren des Rückstandes, filtriert durch ein Doppelfilter vorsichtig in den Fällungskolben, wäscht aus, dampft ein, setzt 11 g Kaliumchlorat zu und verfährt weiter wie mit anderen Proben.

Die konzentrierte Lösung wird mit Wasser äußerst vorsichtig, und ohne jedes Aufrühren des sehr feinen, leicht durchs Filter gehenden Rückstandes verdünnt, die klare Flüssigkeit durch ein Doppelfilter in einen zweiten Kolben gegossen und erst wenn diese abgelaufen, der Niederschlag aufs Filter gebracht. Man spült den Kolben mit Wasser aus und wäscht bis der Durchlauf Jodkaliumstärke nicht mehr bläut. Das Filtrat darf mit Salpetersäure und Kaliumchlorat keinen Niederschlag mehr geben und muß darauf geprüft werden. Schärfer ist die Prüfung durch Überführen eines etwaigen Manganrückhaltes in Übermangansäure durch Kochen einer Probe des Filtrates mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd oder Wismuttetraoxyd und Filtrieren durch ein geglühtes Asbestfilter. Sehr schwache Rötung kann als unwesentlich vernachlässigt werden.

Man läßt nun aus der Bürette 10 ccm Ferroammoniumsulfatlösung in den Fällungskolben fließen, löst damit die hängengebliebenen Teile des Niederschlages, wenn nötig unter schwachem Erwärmen, setzt den Trichter mit dem Niederschlag darauf, stößt das Filter durch, spült den Niederschlag mit wenig Wasser in den Kolben und läßt nun Titerflüssigkeit auf das Filter tropfen, welches rasch rein weiß wird. In den Kolben selbst gibt man so viel Titerflüssigkeit, als zur Lösung des Niederschlages erforderlich ist mit etwas Überschuß, liest den Verbrauch ab, setzt verdünnte Schwefelsäure 1 : 3 zur Lösung und titriert mit Kaliumpermanganat zurück.

Die Titerstellung muß genau in derselben Weise erfolgen wie die Manganbestimmung selbst. Man übergießt 0,1 g chemisch reines Kaliumpermanganat in einem Fällungskolben mit 60 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2, setzt unter gelindem Erwärmen einige Krystalle Oxalsäure zu bis zur Entfärbung, erhitzt zum Sieden, fügt 11 g Kaliumchlorat zu und verfährt weiter, wie oben angegeben. Die Titerflüssigkeiten erhalten eine solche Konzentration, daß 1 ccm annähernd 1 mg bezw. 5 mg Mangan entspricht. An Stelle des Ferroammoniumsulfates kann auch Oxalsäure treten.

Soll nach diesem Verfahren das Mangan in Eisenerzen bestimmt werden, so wiegt man 5 g ein, löst in Salzsäure, filtriert, schließt den Rückstand auf, vereinigt die Lösungen, füllt auf $^1/_2$ Liter auf, entnimmt zweimal je 100 ccm zu Probe und Gegenprobe, dampft in Porzellanschalen zur Trockne, nimmt mit Salpetersäure auf, spült mit wenig Wasser, hauptsächlich mit Salpetersäure in den Fällungskolben und verfährt weiter wie mit Eisenlösungen. — Reiche Manganerze mit geringem Kieselsäuregehalt kann man unmittelbar in Salpetersäure lösen unter Zusatz einiger Krystalle von Oxalsäure, welche einen unlöslichen Rückstand von Mangansuperoxyd in Lösung bringt. Ein kleiner Überschuß ist unschädlich, da er vom Kaliumchlorat sofort zerstört wird.

c) Das Persulfatverfahren von v. Knorre (Zsch. angew. Ch. 1901, **14**, 1149; 1903, **16**, 905). Mangansulfat in saurer Lösung wird in Siedehitze durch Ammoniumpersulfat in Mangansuperoxydhydrat übergeführt, weil das Manganpersulfat nur in der Kälte beständig ist. Der Zerfall geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$MnS_2O_8 + 3\,H_2O = MnO_2 . H_2O + 2\,H_2SO_4.$$

Da bei Anwesenheit anderer Metalle der Niederschlag nicht rein ausfällt, insbesondere aus eisenreicher Lösung erhebliche Mengen Eisen enthält, so kann er nicht durch Glühen in Manganoxydoxydul übergeführt und gewogen, sondern das Mangan muß mittels schwefelsaurer Eisensulfat-, Eisenammoniumsulfat- oder Oxalsäurelösung reduziert und der Überschuß mit Kaliumpermanganat zurücktitriert werden. Der Titer wird zweckmäßig mittels einer Eisen und Mangan haltenden Probe festgestellt, deren Mangangehalt genau bekannt ist und deren Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe möglichst entspricht. Will man den Mangantiter aus dem Eisentiter berechnen, so ist zu berücksichtigen, daß das Mangansuperoxd etwas weniger als die theoretische Menge Sauerstoff enthält, so daß nach Ledeburs Beobachtungen (a. a. O.) diese nicht mit $0,491 = \frac{55}{112}$, sondern mit $0,501 = \frac{55 . 1,002}{112}$ zu multiplizieren ist. Man wägt vom Flußeisen und grauem Roheisen 3 g, von weißem Roheisen 2 g, von Spiegeleisen 1 g und von Eisenmangan

0,3—0,5 g ein, löst in einem Becherglase unter Erhitzen in 60 bezw. 50 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 10), filtriert durch ein kleines Filter in einen Erlenmeyerkolben von 500—600 ccm und wäscht aus bis zum Verschwinden der Reaktion auf Eisenoxydul. Silicium-Eisenmangan hinterläßt einen manganhaltigen Rückstand, welchen man im Platintiegel nach dem Verbrennen des Filters mit etwas Schwefelsäure und einigen Tropfen Flußsäure bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt; nach dem Erkalten wird das Eisensulfat vorsichtig in wenig Wasser gelöst und der Hauptlösung zugefügt. Hierzu setzt man bei Einwagen bis zu 1 g 150 ccm, bei größerer Einwage 250 ccm der Ammoniumpersulfatlösung (60 g im l), verdünnt auf 250—300 ccm, erhitzt zum Sieden und unterhält dieses 15 Minuten lang; nach dem Absitzen filtriert man durch ein dichtes Filter (Barytfilter) oder durch ein Doppelfilter von 8 cm Durchm., wäscht mit kaltem Wasser, ohne den leicht durchs Filter gehenden Niederschlag mit dem Wasserstrahl in Bewegung zu bringen, aus, löst nun den Niederschlag in einer der vorgenannten titrierten reduzierenden Flüssigkeiten und mißt den Überschuß zurück, wie oben unter b) beschrieben ist.

d) Andere volumetrische Verfahren. Das S. 43 unter Erzanalyse beschriebene Verfahren des Rücktitrierens eines Überschusses zum Ausfällen von Mangansuperoxyd gebrauchter Kaliumpermanganatlösung von Meinecke (Rep. f. anal. Ch. 1886, 252; St. u. E. **6**, 444) hat dieser für Anwendung auf Eisen und Eisenmangan dahin abgeändert, daß die Lösung in 3 Vol. Schwefelsäure (1 : 4) und 1 Vol. Salpetersäure (spez. Gew. 1,10) vorgenommen wird; die Oxydation der reduzierend wirkenden kohligen Stoffe erfolgt dann durch 0,5 ccm Chromsäure (1 : 1) in Siedehitze. Die Chromsäure wird hiernach mit Chlorbaryum, das Chromoxyd und das Eisenoxyd mit Zinkoxyd gefällt. Anstatt Zinksulfat wird der Fällungsflüssigkeit Zinkchlorid beigemischt. Während früher das Volumen der Niederschläge unberücktigt blieb, ist dies jetzt, nachdem noch Baryumchromat und -sulfat hinzugetreten sind, nicht mehr tunlich. Das gesamte Volumen beträgt so viel, daß man jetzt anstatt 1 g nur 0,9947 g Substanz einwägen darf, um genaue Ergebnisse zu erhalten. Noch besser ist es, vor dem Eintragen der Mangansulfatlösung in das Chamäleon eine partielle Filtration vorzunehmen.

Auf gasvolumetrischem Wege bestimmt Carnot (Compt. rend. **116**, 1295, 1375; Rev. univ. **24**, 394) den durch Behandlung des mittels Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Niederschlages von $MnO, 5\,MnO_2$ mit Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd freiwerdenden Sauerstoff und berechnet daraus den Mangangehalt. Das Verfahren krankt an der Unsicherheit, den genau der Formel entsprechenden Niederschlag zu erhalten.

Schneider (Dingl. polyt. Journ. **269**, 224; Österr. Zsch. **40**, 46 u. 235; Leob. Jahrb. **40**, 475) führt Mangan in Übermangansäure über und titriert mit Wasserstoffsuperoxyd. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung (vgl. Bd. I S. 127):

$$K_2 Mn_2 O_8 + 5 H_2 O_2 = 2 Mn O + K_2 O + 5 H_2 O + 5 O_2.$$

Man löst 2 g Stahl oder Roheisen in 200 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2, erhitzt unter reichlichem Zusatze von Bleisuperoxyd oder Wismuttetraoxyd zum Kochen, kühlt sofort nach dem Zusetzen unter häufigem Umschwenken ab und filtriert durch ein mit Salpetersäure befeuchtetes Asbestfilter unter Absaugen.

Man titriert das Filtrat mit Wasserstoffsuperoxyd, das mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser verdünnt und gegen eine Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt eingestellt ist. — An Stelle des teueren Wismuttetraoxydes wird zum Oxydieren häufiger Bleisuperoxyd benutzt, das jedoch nicht selten manganhaltig ist. Man überzeugt sich von der Reinheit durch Erhitzen einer Probe Bleisuperoxyd mit Schwefelsäure bis zur vollständigen Zersetzung und versetzt nach dem Erkalten mit Wasser und einer neuen Menge Bleisuperoxyd. Bei erneutem Erwärmen erhält man dann die rote Lösung von Übermangansäure, falls überhaupt Mangan vorhanden war. Chromhaltiger Stahl läßt sich nach diesem Verfahren nicht analysieren, weil Chromsäure entsteht. Proben mit mehr als 2 Proz. Mangan analysiert man besser nach Volhard-Wolff.

e) Kolorimetrisches Verfahren. Die auf die vorbeschriebene Weise hergestellte Lösung von Übermangansäure ist verwendbar zur Farbenvergleichung mit einer Kaliumpermanganatlösung bekannten Gehaltes. Man stellt sie her durch Auflösen von 0,072 g des Salzes in 500 ccm Wasser, so daß 1 ccm 0,05 mg Mangan enthält. Die Lösung ist nur kurze Zeit haltbar und auch während derselben im Dunkeln aufzubewahren. Ledebur schreibt vor, 0,2 g Eisen in einem geeichten 100 ccm-Kolben mit 15—20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 unter Erhitzen zu lösen, nach dem Verjagen der roten Dämpfe aufzufüllen bis zur Marke und nach gutem Mischen zu jeder Probe 10 ccm Lösung zu verwenden. Man versetzt sie in einem kleinen Becherglase mit 2 ccm Salpetersäure, erhitzt bis zum Sieden, entfernt die Flamme, setzt Bleisuperoxyd in geringem Überschusse (eine kleine Messerspitze voll) zu, mischt, erhitzt nach 2 Minuten zum Sieden, läßt die Flüssigkeit sich klären, gießt durch ein geglühtes und mit Kaliumpermanganat behandeltes, gut ausgewaschenes Asbestfilter in ein Eggertzsches Rohr (s. o. S. 66) wäscht mit wenig Wasser bis zum farblosen Durchlaufen aus und mischt gut durch. In ein zweites Rohr bringt man 1—4 ccm Kaliumpermanganatlösung von oben angegebenem Gehalte, verdünnt vorsichtig, bis die

Farbentöne in beiden Rohren gleich erscheinen (in durchfallendem Lichte), und berechnet den Mangangehalt in Prozenten nach der Proportion

$$b : c = \frac{a}{4} : x,$$

worin a die Anzahl der Kubikzentimeter Vergleichslösung, b die Anzahl der Kubikzentimeter, auf welche sie verdünnt werden mußte, c die Menge der zu untersuchenden Eisenlösung bedeutet.

Nickel. Geringe Mengen Nickel finden sich in vielen Roh- und schmiedbaren Eisensorten; absichtlich erzeugte Eisennickellegierungen (Nickelstahl) enthalten bis zu einigen Prozenten.

Man löst 10 g Eisen oder 5 g Nickelstahl in Salzsäure (bezw. Königswasser) unter Erhitzen auf, oxydiert mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat, dampft zur Trockne, scheidet die Kieselsäure ab, nimmt mit Salzsäure und Wasser in der Wärme auf, filtriert, versetzt das erhitzte Filtrat mit Chlorammonium und Ammoniak im Überschusse, fällt damit das Eisen aus, filtriert ab, wiederholt die Fällung zweimal und vereinigt die Filtrate. Nachdem sie auf ein bequemes Volumen eingeengt, nötigenfalls auch durch Eindampfen zur Trockne und Erhitzen die Ammonsalze verjagt sind, nimmt man mit Salzsäure und Wasser auf, fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Wärme Schwefelkupfer und Schwefelantimon aus, filtriert ab, fällt aus dem Filtrate nach Abstumpfen der überschüssigen Säure Mangan und Nickel mit Schwefelammonium, filtriert ab und löst das Schwefelmangan mit sehr verdünnter (1 : 6) Salzsäure vom Filter und wäscht aus. Das Schwefelnickel wird durch Glühen in Nickeloxydul übergeführt und gewogen.

Ziegler (Dingl. polyt. Journ. **285**, 144) löst 1 g Nickelstahl in Königswasser oder Salzsäure unter nachfolgender Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, scheidet durch Eindampfen die Kieselsäure ab, löst und filtriert.

In einer Porzellanschale bringt er so viel Ammoniumborat mit Wasser und überschüssigem Ammoniak in Lösung, daß alle Chloride von Eisen, Mangan, Aluminium und Chrom sich zu Boraten umsetzen können. Man gießt die Probelösung langsam unter Umrühren in das kochende Ammoniumborat und erhält einen körnigen, sich gut absetzenden und leicht auswaschbaren Niederschlag, den man zweimal dekantiert, mit konzentriertem Ammoniak und dann mehrere Male mit kaltem Wasser aussüßt oder nach Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen partiell filtriert. Das Filtrat enthält alles Nickel.

Aus dem auf etwa 100 ccm eingedampften Filtrat fällt man das Nickel mit reinstem Natriumhydroxyd als Nickeloxydulhydrat, verbrennt

das Filter und glüht zuletzt über dem Gebläse unter Zusatz von Ammonnitrat und rauchender Salpetersäure und wägt.

Der Niederschlag ist nicht immer ganz frei von Eisenoxyd, Kieselsäure, Kupfer- und Kobaltoxyd und hat dann gelblich-grau-grüne Farbe. Kieselsäure wird durch Aufschließen mit Natriumbisulfat, Kupfer durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff aus der Sulfatlösung abgeschieden. Die Trennung von den letzten Eisenresten erfolgt durch Wiederholung des Fällens mit Ammonborat. Kobalt kann seines geringen Betrages halber vernachlässigt werden.

Die Herstellung des Ammoniumborates muß aus reinen Ausgangsmaterialien in Platin- oder Porzellangefäßen erfolgen.

Das Verfahren von Moore, das bei der Erzanalyse S. 22 beschrieben ist, kann auch für Eisen Anwendung finden.

Ledebur bedient sich auch hier des Ätherverfahrens zur Abscheidung des Eisens. Aus der eisenarmen Chloridlösung wird der Äther verjagt, mit Wasser verdünnt, Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtriert, im Filtrate nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs und Oxydation des Eisenrestes mit Salpetersäure dieser nach dem Acetatverfahren abgeschieden, das Nickel aus dem Filtrate von diesem aber in essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Elektrolytische Bestimmung. Neumann (St. u. E. 18, 910) hat für die Bestimmung des Nickels im Nickelstahl folgendes Verfahren als einfach und rasch ausführbar erprobt. 5 g, von nickelreichem Stahl 2,5 g Bohrspäne werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, der ausgeschiedene Kohlenstoff und das Ferrosulfat mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, wodurch man sofort eine klare gelbe Lösung erhält. Diese Lösung versetzt man in einem 500 ccm-Kolben mit Ammonsulfatlösung, fällt das Eisen mit einem Ammoniaküberschuß, kocht auf, füllt nach kräftigem Durchschütteln mit Wasser zur Marke auf und läßt absitzen. 100 ccm der klaren Lösung, entnommen mit der Pipette oder nach dem Filtrieren durch ein trockenes Filter, werden mit so viel Ammonsulfat versetzt, daß dessen Menge in der Lösung etwa 10 g beträgt, ferner mit 30 bis 40 g Ammoniak und 20 bis 60 g Wasser auf 50 bis 60° erwärmt und mit einer Stromdichte von 1 bis 2 A bei 3,5 bis 4 V Spannung elektrolysiert. Nach etwa 2 Stunden ist die Elektrolyse beendet. Silicium, Phosphor, Kohlenstoff und Chrom (sofern es nicht als Säure vorhanden ist) beeinträchtigen die Ergebnisse nicht; von Mangan werden höchstens Spuren mit abgeschieden.

Campbell und Andrews (Journ. Amer. Chem. Soc. 17, 125) versetzen die salpetersaure Lösung von 1 g Nickelstahl mit einer Lösung von 13 g Natriumpyrophosphat in 75 ccm warmem Wasser, hierauf mit 20-proz. Natriumkarbonatlösung bis zur Wiederauflösung des weißen

Niederschlages von Eisenpyrophosphat unter Vermeidung eines Überschusses, welcher die nachfolgende Fällung des Nickels unvollständig machen würde, filtrieren die Lösung durch Asbest, fügen zum Filtrate 2 g in 25 ccm Wasser frisch gelöstes Kaliumxanthat, verstopfen die Flasche und schütteln öfter während 10 Minuten, nach denen das Nickel vollständig, fast frei von Eisen und Mangan, aber kupferhaltig ausgefallen ist. Dann wird rasch über Asbest filtriert, mit 1-proz. Kaliumxanthatlösung ausgewaschen, mit frisch verdünnter rauchender Salpetersäure vom Filter gelöst, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure nachgewaschen, bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen eingeengt, verdünnt, das Kupfer in der Hitze mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat vom Kupferniederschlag vom Schwefelwasserstoff befreit, der geringe Eisengehalt mit ganz wenig Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, mit Ammoniak gefällt, die Fällung wiederholt und das Filtrat, die ammoniakalische Lösung von Nickelsulfat, nach Zugabe von 3 g Dinatriumpyrophosphat und 25 ccm starkem Ammoniak in einer Platinschale mit einem Strom von 0,14 A auf 100 qcm Elektrodenfläche 12 Stunden elektrolysiert.

Das kolorimetrische Verfahren, welches Spüller (Chem.-Ztg. **21**, 243) angibt, genügt selbst als bloße Betriebsprobe nur sehr mäßigen Ansprüchen.

Aluminium. Für die Bestimmung macht es selbstverständlich einen großen Unterschied aus, ob man es mit Aluminiumeisen größeren Aluminiumgehaltes (bis 10 Proz.) oder mit einem durch Aluminium desoxydierten Flußeisen zu tun hat, das nur Spuren davon enthält.

Aluminiumeisen löst sich leicht in Säuren. Die Lösung wird dann behandelt wie die eines tonerdehaltigen Erzes (s. o.). Schwierig ist dagegen die Bestimmung sehr kleiner Aluminiummengen neben viel Eisen, wenn man die üblichen Trennungsverfahren anwendet, aber leicht ausführbar mittels der Äthertrennung.

Nach Carnot (Compt. rend. **111**, 914) fällt Aluminiumoxyd in schwach essigsaurer Lösung als neutrales Phosphat beim Kochen vollständig nieder, selbst in Gegenwart großer Mengen Eisen, falls dieses als Ferrosalz vorhanden ist. Er löst 10 g Eisen in Salzsäure, neutralisiert das Filtrat nahezu mit Ammoniak, dann mit Natriumkarbonat, setzt Natriumthiosulfat und, wenn die Lösung farblos geworden ist, 2—3 ccm konzentrierte Natriumphosphat- sowie 20 ccm Natriumacetatlösung zu und hält die Flüssigkeit etwa $^3/_4$ Stunden im Sieden, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Der entstandene Niederschlag wird auf dem Filter mit warmem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, behufs Abscheidung von Kieselsäure zur Trockne verdampft, mit Salzsäure und Wasser aufgenommen, filtriert, auf 100 ccm verdünnt und

das Aluminium abermals gefällt, wie oben angegeben wurde. Der Niederschlag von Aluminiumphosphat wird geglüht und gewogen; er enthält 22,18 Proz. Al.

Dasselbe Verfahren in etwas abgeänderter Weise beschreiben Stead (Journ. Soc. Chem. Ind. **8**, 965) und Borsig (St. u. E. **14**, 6), welch letzterer die Reduktion der Eisenlösung durch Vornahme der Operationen (Lösen, Fällen, Auswaschen) unter Luftausschluß ersetzt.

Ziegler (Dingl. polyt. Journ. **275**, 526) scheidet erst die Kieselsäure ab, reduziert das Eisenchlorid mit Natriumhypophosphit, fällt das Aluminiumoxyd mit Zinkoxyd, filtriert, löst den Niederschlag, wiederholt die Fällung mit Zinkoxyd, löst und fällt noch zweimal mit Ammoniak und reinigt den Niederschlag nach dem Glühen noch durch Schmelzen mit Natriumkaliumkarbonat.

Schöneis (St. u. E. **12**, 527) schmilzt die durch Lösen des Stahls mit Salpetersäure und Abdampfen zur Trockne erhaltenen Oxyde mit aluminiumfreiem Ätzkali, löst in Wasser, filtriert, säuert mit Salzsäure an und fällt das Aluminiumoxyd mit Ammoniak; aus basisch erzeugtem Stahl erhält man kieselsäurefreie, aus Aluminiumeisen, aus sauer ausgekleideten Öfen und im Tiegel erzeugtem Stahl kieselsäurehaltige Tonerde. In letzterem Fall ist vor dem Wägen die Kieselsäure mit Flußsäure zu verjagen.

Schneider (Österr. Zsch. **40**, 471) erhebt gegen die beschriebenen Verfahren den Einwand, daß die Bestimmung der sehr geringen, im Flußeisen vorkommenden Aluminiummengen durch Verunreinigungen der Reagentien ungenau wird. Er benutzt deshalb zur Trennung nur Stoffe, die sowohl leicht rein beschafft, als auch leicht auf ihre Reinheit geprüft werden können: Ammoniak, Weinsäure und Schwefelammonium.

12 g Flußeisen werden in 150 ccm Salpetersäure vom sp. Gew. 1,2 vorsichtig eingetragen und bis zu völliger Lösung schwach erhitzt. Hierzu gibt man 12 g Weinsäure und 400 ccm verdünntes Ammoniak (1 : 1), wodurch zwar ein starker Niederschlag entsteht, der sich aber beim Erhitzen auf 100° zu einer sehr dunklen, klaren Flüssigkeit wieder löst. In einem 2 Liter fassenden Kolben verdünnt man stark mit heißem Wasser, setzt 100 ccm frisch mit Schwefelwasserstoff gesättigtes verdünntes Ammoniak (1 : 1) hinzu, schüttelt gut durch und füllt auf zwei Liter auf. Nach dem Absitzen filtriert man durch ein mit Säure gut ausgewaschenes trockenes Filter, dampft vom Durchlauf 1,5 Liter gleich 9 g Flußeisen unter mehrmaligem Zusatz von etwas Salpetersäure zur Trockne, erhitzt bis zum Verglimmen des Rückstandes, verjagt die Kieselsäure mit wenig Flußsäure und Schwefelsäure und behält so neben Tonerde auch Titansäure und Vanadinsäure im Rückstande. Diesen

verreibt und schmilzt man mit Natriumkarbonat, löst die Schmelze in Schwefelsäure und fällt die Tonerde mit Ammoniak.

Rozicki (Monit. scientif. **6**, 815) verbrennt das gepulverte Aluminiumeisen im Sauerstoffstrome, glüht weiter in einem Strome trockenen Salzsäuregases und behält im Platinschiffchen nur durch Kieselsäure verunreinigte Tonerde, welche vor dem Wägen noch mit Flußsäure zu behandeln ist. Da dürfen freilich andere, nicht flüchtige Chloride nicht anwesend sein, was doch häufig der Fall ist.

Das Äthertrennungsverfahren besitzt so große Vorzüge vor den meisten der vorbeschriebenen Methoden, daß es dieselben mehr und mehr verdrängt. Man löst das zu untersuchende Eisen (5—10 g) in Salzsäure, scheidet durch Eindampfen die Kieselsäure ab, löst in Salzsäure und Wasser, filtriert die Kieselsäure ab, konzentriert die Lösung durch Eindampfen unter gleichzeitiger Oxydation mit Salpetersäure bis auf etwa 12 ccm und behandelt sie nun im Schüttelapparat. Aus der Lösung der nicht vom Äther gelösten Chloride fällt man die Tonerde als Phosphat, wie oben unter „Analyse der Erze" beschrieben ist.

Chrom. Chromstahl ist in Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Königswasser) löslich, Chromeisen (Ferrochrom) nicht oder nur unvollständig. Diese Legierung muß vielmehr durch Schmelzen gelöst oder durch Schmelzen oxydiert und gelöst werden.

Nach Clark (Journ. of anal. and appl. Ch. **6**, 413) läßt sich das sehr fein gepulverte Chromeisen durch anhaltendes schwaches Erhitzen mit einer Mischung von 2 Teilen frisch gebrannter Magnesia und drei Teilen gepulvertem Natriumhydroxyd zu Chromsäure oxydieren und in höherer Temperatur durch Schmelzen als Natriumchromat in Lösung bringen. Durch Glühen mit $Ca(OH)_2$ erfolgt Oxydation nur bis zu Chromoxyd, das nachträglich mit dem vorstehenden Gemische höher zu oxydieren und zu lösen ist. Chromarme Legierungen lassen sich im Verbrennungsrohre gut mit Schwefelkohlenstoffdampf in Sulfid überführen, das dann weiter behandelt wird, wie vorstehend angegeben. Da mindestens 2, oft 4 Schmelzungen erforderlich sind, können die Verfahren nicht empfohlen werden.

Ziegler (Dingl. polyt. Journ. **274**, 513) schmilzt 0,5 g Chromeisen im Silbertiegel mit 6 g Natriumhydroxyd und 3 g Salpeter; er erhitzt anfangs so schwach, daß erst nach $^1/_2$ Stunde die Masse vollständig geschmolzen und damit der Aufschluß erreicht ist. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, zur Trockne gedampft, in Wasser gelöst, filtriert und mit etwas Natriumkarbonat haltendem Wasser gewaschen. Die Trennung vom Eisen ist so gut wie vollständig; trotzdem ist der Niederschlag weiter zu untersuchen, und zwar durch Lösen in Salzsäure auf einen unaufgeschlossenen Rückstand

an Legierung, durch Schmelzen eines Teiles mit Salpeter und Soda auf Chrom.

Namias (St. u. E. **10**, 977) schmilzt 1 g Chromeisen mit 8 bis 10 g trockenem Kaliumbisulfat und erhält etwa 1 Stunde im Flusse, nimmt vom Feuer, setzt nochmals 2—3 g Kaliumbisulfat zu und schmilzt einige Minuten, damit sich die durch das anhaltende Schmelzen entstandenen und schwer löslichen Sulfate in neutrale umwandeln. Die Schmelze wird durch Kochen mit Salzsäure und Wasser in Lösung gebracht, die Kieselsäure abfiltriert, geglüht und gewogen; enthält sie noch etwas Chromoxyd, so ist das Schmelzen zu wiederholen. Das Filtrat wird mit Natronlauge möglichst neutralisiert und mit 2 g aufgeschwemmter Magnesia versetzt. Hat sich der Niederschlag in der Wärme vollständig abgesetzt, so wird abfiltriert, gewaschen, geglüht, mit Salpeter und Soda geschmolzen, das Chrom oxydiert und die Lösung der Schmelze vom Rückstande getrennt. Sie enthält das Chrom als Natriumchromat.

Spüller und Brenner (Chem.-Ztg. **21**, 3; St. u. E. **17**, 101) schmelzen Chromeisen wie Chromerz (s. o.) mit Natriumhydroxyd und Natriumsuperoxyd. Da ersteres häufig etwas Wasser enthält, was zum Spritzen Anlaß gibt, so haben sie das Verfahren abgeändert, wie folgt: 0,35 g sehr fein gepulverter Legierung wird in der Silberschale mit 2 g möglichst trockenem gepulverten Ätznatron mittels eines Silberspatels innig gemischt und mit 4 g Natriumsuperoxyd überschichtet. Man erhitzt zuerst stark, bis die Probe zu schmelzen beginnt (in 1 bis 2 Minuten), und setzt dann den Brenner rasch zur Seite, um zu heftigen Verlauf der Oxydation zu vermeiden. Infolge der Reaktionswärme schmilzt fast der ganze Schaleninhalt; noch festes Natriumsuperoxyd wird mit dem Spatel in die Schmelze gebracht und verflüssigt. Ist die erste kräftige Einwirkung vorüber, so erhitzt man wieder mit großer Flamme, erhält 10 Minuten im Schmelzen, trägt vorsichtig unter Umrühren 5 g Natriumsuperoxyd ein, steigert die Temperatur, bis die ganze Masse vollständig dünn fließt, und trägt nach weiteren 30 Minuten nochmals 5 g Natriumsuperoxyd ein. War die Probe fein genug gepulvert, so ist nach weiteren 20 Minuten die Oxydation vollständig. Nun trägt man nochmals 5 g Natriumsuperoxyd in die Schmelze, verrührt sie mittels des Silberspatels und löscht sofort die Flamme. Der letzte Zusatz hat nur den Zweck, die Menge des unzersetzten Oxydationsmittels in der Schmelze zu erhöhen und dadurch das Lösen zu beschleunigen, wozu auch ein Ausbreiten der Schmelze an der Schalenwand beiträgt. Das weitere Verfahren ist dasselbe, wie bei Erz beschrieben.

Von Chromstahl werden 2 g in 20 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst, mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) versetzt, eingedampft,

die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand in eine Silberschale gebracht und wie Chromeisen behandelt. In mäßiger Erhitzung erfolgt die Umsetzung der Sulfate ruhig, und die Masse backt zum Teil zusammen. Dann kann man stärker erhitzen u. s. w.

Fresenius und Hintz (Zsch. anal. Ch. **29**, 28) schließen auf und trennen vom Eisen im Chlorstrome. Die Trennung des Chroms von Eisen erfolgt bei den Aufschließungsverfahren von Clark, Ziegler, Namias, Spüller und Kalman von selbst. Hat man dagegen eine Lösung in Säure, so wird sie auf eine der folgenden Weisen vorgenommen:

Nach Galbraith (Dingl. polyt. Journ. **226**, 399) werden 5 g chromhaltiges Roheisen oder Chromstahl bei Luftabschluß in einem Gemische von 200 ccm Wasser mit 25 ccm Salzsäure von 1,12 spez. Gew. gelöst. Der Luftabschluß ist deshalb unbedingt nötig, weil das Eisenchlorid durch Baryumkarbonat gefällt wird, während das Chlorür in Lösung bleibt. Den Luftabschluß erreicht man am einfachsten durch einen vorgelegten, mit etwa 30 ccm destilliertem Wasser gefüllten Kolben (s. o. Fig. 4, S. 38). Durch eine Schlauchverbindung mit Quetschhahn kann man die Verbindung beider Kolben herstellen oder unterbrechen. Man kocht einige Zeit, bis alle Gasentwickelung aufgehört hat, läßt dann so viel Wasser aus dem vorgelegten Kolben übersteigen, daß die Flüssigkeit auf etwa 400 ccm verdünnt wird, läßt erkalten und setzt, ohne zu filtrieren, vorsichtig Baryumkarbonat in geringem, aber deutlich erkennbarem Überschusse hinzu, verkorkt die Flasche luftdicht und läßt mindestens 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Von dem gefällten Chromoxyd filtriert man das Eisenchlorür ab. Man wäscht rasch mit kaltem Wasser aus, spritzt den Rückstand in ein kleines Becherglas, löst ihn in Salzsäure, erhitzt auf dem Drahtnetze zum Kochen (ohne die ungelöste Kohle u. s. w. abzufiltrieren) und fällt durch Ammoniak in vorsichtigem Überschusse. Da der Niederschlag von Chromoxyd öfters durch wenig Eisenoxyd und Kieselsäure verunreinigt ist, so schmilzt man ihn nach dem Auswaschen und Trocknen mit 3 g Soda und 0,5 g Salpeter, filtriert das Natriumchromat und Natriumsilikat ab, dampft (zur Abscheidung der Kieselsäure und Reduktion der Chromsäure) mit Alkohol und Salzsäure zur Trockne und fällt im Filtrate mit Ammoniak das Chromoxyd.

Reinhardt (St. u. E. **9**, 404) löst 10 g Stahl oder Eisen in 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19, oxydiert mit Kaliumchlorat, dampft auf 50 ccm ein, filtriert den Rückstand ab, erhitzt zum Sieden und reduziert durch allmählichen Zusatz von 10—20 ccm einer Lösung von Natriumhypophosphit (200 g in 400 ccm kaltem Wasser gelöst und nach einigen Tagen filtriert); dann versetzt er mit Zinkoxydmilch im

Überschusse, filtriert den Chromoxydniederschlag ab, wäscht aus, löst ihn mit heißer Salzsäure, wiederholt die Reduktion mit ein wenig Hypophosphit, fällt wieder mit Zinkoxyd und wäscht aus. Nach abermaligem Lösen wird zweimal mit Ammoniak gefällt und so vom Zink getrennt. Den gut ausgewaschenen Niederschlag schmilzt man samt dem in Säuren unlöslichen Rückstand mit 8 g eines Gemisches aus 4 Teilen abgeknistertem Kochsalz, 1 Teil entwässerter Soda und 1 Teil Kaliumchlorat (oder einem der anderen oben angegebenen oxydierenden Schmelzgemische). Die Schmelze wird in Wasser gelöst; die Lösung enthält das Chrom als Natriumchromat.

Donath (St. u. E. **14**, 446) behandelt Roheisen mit geringen Chromgehalten folgendermaßen. 3 g Roheisen werden in Salzsäure (1:1) gelöst und erhitzt bis zum Sieden; in einer anderen Schale erhitzt er eine Lösung von Natriumkarbonat. Beide werden bis zur starken Rötung mit Kaliumpermanganat versetzt. Hierauf läßt er die Eisenlösung langsam in das Natriumkarbonat fließen. Eisen und Mangan fallen aus, Chrom wird oxydiert und bildet Natriumchromat. Den Überschuß von Kaliumpermanganat zerstört man mit Alkohol. Jetzt wird filtriert und ausgewaschen, das Chrom aber im Filtrate gewichtsanalytisch oder titrimetrisch bestimmt. In letzterem Falle wird man die Lösung mit Niederschlag besser auf ein bestimmtes Volumen auffüllen und partiell filtrieren.

Stead (Journ. Iron and Steel Inst. **43**, 160) trennt das Chrom vom Eisen durch Ausfällen als Phosphat aus der mit Natriumthiosulfat und Natriumacetat versetzten, neutralisierten Lösung. Durch Schmelzen des Niederschlages mit Magnesiagemisch (s. o. bei Clark) wird das Chrom oxydiert; die Lösung der Schmelze enthält das gebildete Natriumchromat.

In allen den Fällen, wo das chromhaltige Eisen in Säure löslich ist, empfiehlt sich zur Trennung immer in erster Linie das Ätherverfahren (s. o. S. 10 u. 11).

Die Bestimmung des Chroms auf gewichtsanalytischem Wege erfolgt, wie S. 19 bei der Erzanalyse angegeben ist.

Für die titrimetrische Bestimmung bedient man sich des Verfahrens von Schwarz (Fresenius, Quant. Analyse I, 381); man beläßt in der Regel die Niederschläge bei der Flüssigkeit, füllt auf ein bestimmtes Volumen (500 ccm) auf, filtriert durch ein trockenes Filter und entnimmt einen bestimmten Teil zur Titration. Die Maßflüssigkeiten sind: 14 g Eisenammoniumsulfat in 1 l Wasser und $^1/_{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung. 100 ccm der Chromlösung verdünnt man mit Wasser auf 1 l, säuert mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) an und titriert den Überschuß zurück bis zur Rotfärbung. Von Stahl benutzt man

einen größeren Teil der Lösung ($^1/_4$ Liter) und setzt entsprechend mehr Schwefelsäure zu. Die Menge des Chroms findet man durch Division des Eisentiters des Eisenammoniumsulfats durch 52,12 : 167,64 = 0,3109, da 3 Äq. Ferrosulfat durch 1 Äq. Chrom zu Ferrisulfat oxydiert werden.

Für Chromstahle mit geringem Chromgehalt empfiehlt sich die Anwendung des Verfahrens von Zulkowsky (Chem.-Ztg. **21**, 3; St. u. E. **17**, 101). 250 ccm des Filtrates (= 1 g Stahl) werden in einem hohen, engen Becherglase mit 10 ccm 10-proz. Jodkaliumlösung und bei bedecktem Glase mit chlorfreier Salzsäure (spez. Gew. 1,12) versetzt; genau ebenso verfährt man mit 20 ccm auf 250 ccm zu verdünnender Kaliumbichromatlösung, die 0,9918 g $K_2Cr_2O_7$ auf 1 l enthält, läßt beide Proben 15 Minuten im Dunkeln stehen und titriert mit Natriumthiosulfatlösung, die 4,966 g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ in 1 l enthält, unter Zusatz von Stärkekleister. Die Berechnung ist einfach, da die 20 ccm Bichromatlösung 0,00695 g Chrom enthalten.

Von Chromstahl löst man nach Schneider (Österr. Zsch. **40**, 235) 2 g in verdünnter Schwefelsäure, oxydiert mit 5 ccm Salpetersäure spez. Gew. 1,4, versetzt nach dem Wegkochen der Untersalpetersäure mit 5 g Bleisuperoxyd, kocht $^1/_4$ Stunde, verdünnt, kühlt ab und filtriert vom Überschusse des Oxydationsmittels ab. Das ammoniakalisch gemachte Filtrat kocht man kurze Zeit zur Zerstörung der entstandenen Übermangansäure, bis die Lösung über dem Eisenoxydniederschlag rein gelb ist. Diesen löst man durch Schwefelsäurezusatz, läßt erkalten, filtriert durch ein Asbestfilter, falls die Lösung durch Mangansuperoxyd getrübt ist, verdünnt auf 1 l und titriert, wie oben angegeben. Ist der Chromgehalt so gering (unter 0,1 Proz.), daß die Lösung über dem Eisenoxyd nicht gelb erscheint, so filtriert man nach Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen partiell; durch Ansäuern mit Schwefelsäure werden jetzt auch Spuren von Chrom durch Gelbfärbung sichtbar.

Perrault (Monit. scientif. **6**, 722) bedient sich zum Titrieren der Blaufärbung der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd. Titerflüssigkeiten sind käufliches Wasserstoffsuperoxyd, verdünnt auf 1 : 10, und normale Kaliumbichromatlösung, von der 3 ccm auf 1 l verdünnt werden.

Ein kolorimetrisches Verfahren wird von Hillebrand (Journ. Amer. Ch. Soc. **20**, 454) angegeben.

Wolfram. Wolframstahl ist in Säuren löslich, Wolframeisen (Ferrowolfram) ebenso, metallisches Wolfram nur unvollkommen. Die Grundlage aller Bestimmungsverfahren ist die Überführung des Wolframs in Wolframsäure und Reindarstellung dieser zum Wägen.

Wolframstahl (1 bis 2 g) löst man in verdünnter Salpetersäure, setzt Schwefelsäure zu und verdampft, wie oben bei der Bestimmung des Siliciums nach Brown beschrieben, bis Schwefelsäuredämpfe ent-

weichen. Das auf dem Filter erhaltene Gemenge von nicht ganz eisenfreier Wolframsäure und Kieselsäure wird behufs Verjagung der letzteren mit Flußsäure behandelt, die Wolframsäure aber geglüht (jedoch nicht über dem Gebläse, weil sich dann merkliche Mengen verflüchtigen) und gewogen. Nach den Beobachtungen von Auchy (Journ. Amer. Ch. Soc. **21**, 239) ist der Rückhalt an Eisen immer nahezu gleich groß, nämlich bei niedrigen Wolframgehalten (unter 1 Proz.) 0,02 bis 0,03 Proz., bei höheren 0,03 bis 0,04 Proz., der auch durch Waschen mit erwärmter Salzsäure nicht zu entfernen ist. Soll die Wolframsäure ganz rein dargestellt werden, so führt man sie durch Schmelzen mit Natriumkarbonat in Natriumwolframat über, dampft die Lösung der Schmelze mit Salpetersäure zur Trockne, löst, filtriert, wäscht mit verdünnter Ammonnitratlösung aus, löst in warmem verdünnten Ammoniak, dampft in einem Platingefäß vorsichtig zur Trockne, glüht und wägt.

Herting (Zsch. angew. Ch. 1901, **14**, 165) bestimmt die Wolframsäure titrimetrisch mit Normalnatronlauge. Die mit Kieselsäure noch verunreinigte Wolframsäure wird auf dem Filter mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen, die Säure mit 5—10-proz. Kaliumnitratlösung verdrängt, der Niederschlag in einen Erlenmeyerkolben gespritzt, mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt, gekocht und die heiße Flüssigkeit mit Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator bis zu deutlicher Rotfärbung titriert. 1 ccm Normal-Natronlauge neutralisiert 0,116 g WO_3 = 0,092 g W.

Wolframeisen löst sich leichter in Königswasser, hinterläßt aber auch damit noch häufig einen ungelösten Rückstand infolge Einschlusses kleiner Mengen in Wolframsäure. Da dieser doch durch Schmelzen aufgeschlossen werden muß, so beschreitet man besser sofort den Weg des oxydierenden Schmelzens und benutzt dazu entweder Natriumkarbonat und Kaliumnitrat oder Natriumhydroxyd mit Natriumsuperoxyd (s. o. S. 30 unter Erzanalyse) oder Kaliumbisulfat oder endlich nach Wdowiszewski (St. u. E. **15**, 675) Dittmarsche Mischung, d. i. eine Schmelze von 3 Teilen Kaliumnatriumkarbonat mit 2 Teilen Boraxglas.

Metallisches Wolfram wird entweder durch Rösten, nach Preusser (Zsch. anal. Ch. **28**, 173) lediglich an der Luft, nach Ziegler (Chem.-Ztg. **13**, 1060; Dingl. **274**, 513) mit entwässertem Ammonnitrat in Wolframsäure und diese durch Schmelzen mit einem Alkalisalze in Wolframat übergeführt oder mit einem der oxydierenden und lösenden Schmelzmittel behandelt. Das erhaltene Wolframat wird durch Lösen und Eindampfen mit Salpetersäure weiter behandelt, wie vorbeschrieben.

Schmilzt man mit Kaliumbisulfat, so hinterbleibt beim Lösen mit Kieselsäure verunreinigte Wolframsäure (s. o.). Namias (St. u. E. **11**, 757) erzielt die Natriumwolframatlösung durch Behandeln der fein-

gepulverten Legierung mit einer konzentrierten Lösung von Natriumhydroxyd oder Natriumkarbonat in Siedehitze unter Zusatz von Bromwasser.

Molybdän wird neuerdings zur Bereitung von Molybdänstahl, welcher davon bis zu 3 Proz. enthält, in Gestalt von entsprechend reicherem Molybdäneisen verwendet.

Die Bestimmung erfolgt durch Oxydation zu Molybdänsäure, Trennung vom Eisen, Reduktion ersterer zu $Mo_{12}O_{19}$ und Titration dieser Verbindung mit Kaliumpermanganat.

Man löst 1,5 g Stahl, bezw. 0,3 g Molybdäneisen nach Auchy (J. Am. Ch. Soc. **24**, 273) in einem erheblichen Überschuß von Salpetersäure unter Zusatz von Kaliumchlorat oder nach Ledebur (Leitfaden f. Eisenhütten-Lab. 6. Aufl. S. 119) in 20 ccm Salpetersäure, dampft zur Trockne, löst in 20 ccm Salzsäure spez. Gew. 1,19, dampft nochmals zur Trockne und löst wieder in 10 ccm Salzsäure. Alsdann bringt man in einen Kolben von 300 ccm Inhalt mit Marke 100 ccm einer 10-proz. Ätznatronlösung, gießt die Eisenlösung hinein, füllt bis zur Marke auf und schüttelt tüchtig durch. Die Lösung filtriert man durch ein trockenes Filter, entnimmt 200 ccm, enthaltend $^2/_3$ der Einwage, bringt sie in einen geräumigen Kolben, setzt 80 ccm heiße verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) und 10 g Zink hinzu, erhitzt bis zu vollständiger Reduktion (20 bis 25 Min.), ohne zu kochen, filtriert rasch vom Zink ab, spült den Kolben und das Filter mit kaltem Wasser nach und titriert mit der für Eisenbestimmungen vorrätigen Permanganatlösung. Für sehr geringe Molybdänmengen wird sie zweckmäßig durch Verdünnen mit Wasser auf die halbe Stärke gebracht. — Der Eisentiter ist mit 0,606 zu multiplizieren.

Vanadin kommt in manchen Roheisen vor; nach Beobachtungen von Blum, welcher Differenzen in der Bestimmung des Eisengehaltes in Puddelschlacken auf seine Anwesenheit zurückführt, müßte es ziemlich verbreitet sein, wenn auch nur in sehr geringen Mengen; erheblichere Beträge finden sich nur als Zusatz in Vanadinstahl.

Nach Ledebur (Leitfaden f. Eisenhüttenlaboratorien 6. Aufl. S. 119) löst man von Roheisen 10 g, von Vanadinstahl 2—5 g, von vanadinreichen Legierungen 0,3 g in verd. Salzsäure, kocht bis zum Aufhören der Gasentwickelung, verdünnt mit Wasser auf die anderthalbfache bis doppelte Menge, setzt nach dem Erkalten Baryumkarbonat in geringem Überschusse hinzu, füllt die Flasche mit Wasser, verkorkt sie und läßt mindestens 24 Std. stehen. Man hebert die klare Flüssigkeit ab, filtriert den Rest, wäscht mit kaltem Wasser, trocknet den Niederschlag, verreibt ihn nebst der Filterasche mit 5—10 g eines Gemisches aus 1 T. Salpeter und 15 T. Natriumkarbonat und schmilzt im

Platintiegel. Um nicht zu viel Sauerstoff zur Oxydation des Kohlenstoffes nötig zu haben, ist bei graphitischem Roheisen der Graphit vorher zu verbrennen.

Die Schmelze laugt man mit Wasser aus, säuert die abfiltrierte Lösung mit Salzsäure an, macht mit Ammoniak basisch, fügt einige Kubikzentimeter gelbliches Schwefelammon hinzu, wodurch sich die Lösung rot färbt, säuert mit Essigsäure schwach an und läßt mindestens 24 St. in einem verschlossenen Kolben stehen, bis das braune Vanadinsulfid sich niedergeschlagen hat. Man filtriert, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, glüht den Niederschlag im Platintiegel und wägt das 56,14 Proz. V haltende Vanadinpentoxyd.

Ist Chrom zugegen, so fällt dies mit dem Vanadin auf Zusatz von Baryumkarbonat. Die Lösung der Schmelze ist dann behufs Reduktion der Chromsäure mit Salzsäure und Alkohol zur Trockne zu verdampfen, der Rückstand mit wenig Salzsäure und Wasser zu lösen, durch Kochen mit einigen Körnchen Kaliumchlorat das Vanadin wieder zu Vanadinsäure zu lösen, das Chrom aber nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniumphosphatlösung in Siedehitze mit Ammoniak zu fällen. Im Filtrat fällt man das Vanadin wie oben als Sulfid aus.

Kupfer. Fast alle Bestimmungsverfahren des Kupfers in Eisenarten haben die Abscheidung als Schwefelkupfer gemein, sei es durch Schwefelwasserstoff oder durch Sulfide. Beim Lösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure hinterbleibt sämtliches Kupfer im Rückstande, beim Lösen in Salzsäure wenigstens z. T., so daß dieser nie ununtersucht bleiben darf. Auch wenn nicht oxydierend gelöst wird, bilden sich doch so große Mengen Ferrisalz, daß beim Fällen mit Schwefelwasserstoff nicht nur viel Zeit zu deren Reduktion erforderlich ist, sondern auch große Mengen Schwefel ausgeschieden werden, welche die weitere Behandlung des Niederschlages erschweren. Eine vorgängige Reduktion vor der Kupferfällung ist deshalb sehr zu empfehlen. Eine genügend ferrisalzfreie Lösung erhält man schon bei der nach der Schwefelwasserstoffmethode ausgeführten Schwefelbestimmung (s. u.); soll dagegen das Kupfer in besonderer Einwage bestimmt werden (diese muß immer groß sein, da die Kupfergehalte der verschiedenen Eisenarten nur klein zu sein pflegen; der vor Jahren in Creuzot hergestellte Kupferstahl hat irgend welche Bedeutung nicht erlangt), so löst man 10 g Eisen in 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19, oxydiert mit Salpetersäure, Kaliumchlorat oder 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd, erwärmt 10 Minuten zur Zerstörung des Überschusses von letzterem, engt ein auf 50 ccm, reduziert nach Reinhardt (St. u. E. **9**, 404) mit 5 g Natriumhypophosphit, welches selbst in konzentrierter Lösung und bei starkem Überschuß unter Erhitzen bis zum Sieden in kurzer Zeit wirkt, und

leitet in die warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Das Natriumhypophosphit muß, weil hygroskopisch, in dicht schließenden Gefäßen aufbewahrt werden und findet Verwendung in Lösungen mit kaltem Wasser (1 : 2) oder auch als festes Salz; es zersetzt Schwefelwasserstoff nicht, so daß ein Überschuß nicht entfernt zu werden braucht. Nach vollständigem Absitzen wird filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filter enthält jetzt neben dem gefällten Schwefelkupfer auch den Lösungsrückstand. Man spritzt den Filterinhalt in ein Becherglas, wäscht und verbrennt das Filter, bringt die Asche zum Niederschlage, fügt Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 und 1—2 g Kaliumchlorat hinzu, erwärmt bis zu völliger Lösung, scheidet durch Eindampfen die Kieselsäure ab, filtriert, fällt aus dem Filtrat entweder das Kupfer nochmals als Schwefelkupfer und wägt es nach erfolgtem oxydierenden Glühen als Gemenge von Kupfersulfür und Kupferoxyd, oder man verjagt die Salzsäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure und fällt aus der Sulfatlösung das Kupfer elektrolytisch.

Zur Reduktion der Eisenchloridlösung empfiehlt de Koninck (Rev. univ. **34**, 235) an Stelle des Natriumthiosulfats das Natriumbisulfit, und das Ausfällen des Schwefelkupfers bewirkt v. Reis (St. u. E. **11**, 238) durch Ammoniumsulfokarbonat. Er verdünnt die Fällungsflüssigkeit auf 600—700 ccm, fügt 10 ccm Ammoniumsulfokarbonat unter Umrühren zu und setzt das Rühren einige Zeit fort. Bei ruhigem Stehen setzt sich der dunkelbraune Niederschlag von Schwefelkupfer schnell ab und kann filtriert werden. Ausgewaschen wird mit Wasser, welches im Liter 10 ccm Ammoniumsulfokarbonat und 20 ccm konzentrierte Salzsäure enthält.

Das Ammoniumsulfokarbonat wird hergestellt durch anhaltendes Schütteln von 250 ccm konzentriertem Ammoniak, 250 ccm 95-proz. Alkohol und 50 ccm Schwefelkohlenstoff. Ist der Schwefelkohlenstoff gelöst, so wird die dunkelrote Flüssigkeit mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt.

Ledebur zieht das Lösen des Eisens unter Luftausschluß der Reduktion der Ferrisalze vor. Nach seiner Angabe besteht der Schwefelwasserstoffniederschlag fast nie nur aus Schwefelkupfer, sondern soll in der Regel auch Schwefeleisen, zuweilen Schwefelantimon enthalten. Das Verfahren bei Berücksichtigung dieser Elemente ist unten bei Arsen beschrieben.

Elektrolytische Bestimmung. Man löst je nach dem Kupfergehalte 10 oder 20 g Eisen in 40 ccm verdünnter Schwefelsäure, setzt nach beendeter Reaktion noch ebensoviel Säure hinzu, verdünnt nach beendigtem Lösen mit Wasser auf 200 ccm, filtriert, glüht den Rückstand im Porzellantiegel, löst in rauchender Salpetersäure, verdampft mit Schwefelsäure zur Trockne, nimmt mit 20 ccm Salpetersäure (spez.

Gew. 1,2) und 20 ccm Wasser auf, filtriert, reduziert auf 120 ccm und elektrolysiert mit einer Stromstärke von 0,5 bis 1 A/qdm (vgl. das nächste Kapitel).

Kolorimetrisches Verfahren von Perillon (Dingl. polyt. Journ. **285**, 142) nach Ziegler. Verglichen werden Lösungen von Kupferoxydammoniak, die man durch vorsichtiges Überneutralisieren von Kupfernitrat erhält. Vergleichslösungen stellt man sich her aus reinstem Elektrolytkupfer durch Lösen in Salpetersäure und Zusatz von so viel Ammoniak, bis sich der Niederschlag eben gelöst hat, ja nicht mehr, da ein Überschuß den Farbenton verändert; man benutzt zwei Normale mit 2 und 0,2 mg Kupfer in 1 ccm.

Die Probeflüssigkeiten erhält man durch Lösen des Schwefelkupfers in Salpetersäure. Die Vergleichung selbst erfolgt in geteilten Röhren in der Weise der Eggertzschen Kohlenstoffbestimmung, indem man die Probelösung mit Wasser verdünnt bis zu gleicher Färbung mit der Normale (S. 66).

Ziegler benutzt Röhren von	1,5 cm l. W.,	geteilt in	0,2 ccm,	I = 24 ccm
-	1,2 - - -	-	- 0,1 -	I = 16 -
-	0,9 - - -	-	- 0,1 -	I = 9 -

Länge 15—16,5 cm.

Bei großer Einwage lassen sich noch sehr geringe Kupfermengen genau bestimmen.

***Arsen* und *Antimon*.** Für die Bestimmung von Arsen in den verschiedenen Eisenarten kann man sich entweder der Ausfällung desselben als Arsensulfid und Überführung in Magnesiumarsenat oder der Destillation als Arsenchlorid und Fällung mit Magnesiamischung bedienen.

Beim Lösen von Eisen in Salzsäure wird, wenn die Lösung nicht sehr sauer ist, kein Arsenwasserstoff gebildet; noch sicherer behält man nach v. Reis (St. u. E. **9**, 720) alles Arsen im Rückstande, wenn die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) erfolgt.

Fällung als Schwefelarsen. Man löst 10—50 g Eisen in Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 und verfährt zunächst wie bei der Kupferbestimmung. Nach dem Abscheiden der Kieselsäure und (bei Roheisenanalysen) des Graphites versetzt man die Lösung mit einem geringen Überschusse von Kalihydrat und Schwefelnatrium und erwärmt; während das Kupfer, auf dessen Anwesenheit immer gerechnet werden muß, als Schwefelkupfer ausfällt, bleibt das Arsensulfid in Lösung. Nach der Trennung beider durch Filtrieren fällt man letzteres durch Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure aus, läßt einen Tag ruhig stehen, filtriert, bringt den Niederschlag, sofern er z. T. mit auf das Filter gelangt ist, in das Becherglas zurück, oxydiert mit Salzsäure und Kaliumchlorat, filtriert die noch nach Chlor riechende Lösung durch ein kleines Filter, engt

sie auf ein ganz geringes Volumen ein und fällt nach Zusatz von Weinsäure und starkem Ammoniak, durch das ein Niederschlag nicht entstehen darf, mit Magnesiamischung. Zum Absitzen braucht der Niederschlag von Ammoniummagnesiumarsenat volle 24 Stunden und gewöhnliche Temperatur. Man filtriert, wäscht mit ammoniakalischem Wasser aus, entfernt den ziemlich trocken gesogenen Niederschlag vom Filter in einen Porzellantiegel, trocknet das Filter, tränkt es mit Ammoniumnitrat, äschert ein und vereinigt die Asche mit dem Niederschlage, den man vorsichtig im Luftbade trocknet, sehr allmählich stärker erwärmt und zuletzt vorsichtig glüht, um das Magnesiumarsenat zu wägen. Bei nicht zu kleinen Arsenmengen soll nach v. Reis (St. u. E. **9**, 720) kräftiges Rühren genügen, um den Niederschlag von Ammoniummagnesiumarsenat vollständig zur Ausscheidung, und 15 Minuten langes Stehen, um ihn zum Absitzen zu bringen.

Etwa anwesendes Antimon, das aber im Eisen nur sehr selten vorkommt, befindet sich im Filtrate von der Arsensäurefällung; man säuert dieses mit Salzsäure an, fällt in der Wärme mit Schwefelwasserstoff, filtriert, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus, befreit das Filter durch Absaugen von Flüssigkeit und verfährt damit, wie vorstehend angegeben. Das im Tiegel getrocknete Antimonsulfid befeuchtet man mit ein wenig konzentrierter Salpetersäure, setzt dann wenige Kubikzentimeter rauchende Salpetersäure zu, dampft zur Trockne, glüht und wägt das antimonsaure Antimonoxyd.

Destillations-Verfahren. Dies empfiehlt sich besonders dann zur Anwendung, wenn nur Arsen zu bestimmen ist. Man löst das Eisen, und zwar behufs Erzielung größerer Genauigkeit in ziemlich großer Menge, in verdünnter Schwefelsäure, leitet Schwefelwasserstoff ein, filtriert ab, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Brom und verfährt dann so, wie oben bei der Erzanalyse beschrieben ist.

Stead (Journ. Iron and Steel Inst. **47**, 110) bestimmt das Arsen im Destillate titrimetrisch. Zu diesem Zwecke macht er es mit Ammoniak alkalisch, säuert wieder mit Salzsäure schwach an, setzt festes Natriumkarbonat in geringem Überschusse zu, versetzt mit Stärkelösung und titriert mit Jod.

Die erforderlichen Titerlösungen sind:

1. Arsenige Säure: 0,66 g arsenige Säure = 0,5 g Arsen werden unter Zusatz von 2 g Natriumkarbonat in 100 ccm kochendem Wasser gelöst und nach abermaligem Zusatze von 2 g Natriumbikarbonat auf 1 Liter aufgefüllt. 1 ccm = 0,5 mg Arsen.

2. Jodlösung: 1,2685 Jod mit 2 g Jodkalium in 1 Liter Wasser. Ist das Jod rein, so ist 1 ccm Jodlösung = 1 ccm arsenige Säure = 0,5 mg Arsen.

Zinn. Zinn ist ein ganz außergewöhnlicher Bestandteil des Eisens, kann aber in Martinflußeisen auftreten, das unter Verwendung von ungenügend entzinnten Weißblechabfällen erzeugt wurde. In Weißblech ist es dagegen hin und wieder zu bestimmen.

Nach dem gewöhnlichen Verfahren löst man das Weißblech in konzentrierter Salzsäure, filtriert, neutralisiert das Filtrat mit Natriumkarbonat oder Ammoniak, bis eine kleine Fällung entsteht, bringt dieselbe durch Salzsäure wieder in Lösung, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, läßt stehen bis fast zum Verschwinden des Geruches, filtriert, löst den etwas Eisen, Blei u. s. w. enthaltenden Niederschlag von Zinnoxyd in Schwefelkalium auf, fällt durch Essigsäure Zinnsulfid aus, befeuchtet den Niederschlag im Porzellantiegel mit Salpetersäure, glüht nach Abrauchen derselben im schräg gelegten Tiegel vorsichtig und wägt das Zinn als Zinnoxyd.

Mastbaum (Zsch. angew. Ch. 1897, 330) beobachtete, daß Weißblech durch einige Minuten anhaltendes Kochen mit 8- bis 10-proz. Salzsäure vollständig entzinnt wird, ohne daß beträchtliche Mengen Eisen in Lösung gehen. Er digeriert 25 (bei sehr ungleichmäßigem Material auch 1000 g) Weißblechschnitzel zwei- bis viermal je 5 Minuten lang mit je 50 ccm 10-proz. Salzsäure in einem Becherglase bei Siedehitze und gießt die zinnhaltigen Lösungen in einen Kolben. Man erkennt am Aussehen der Schnitzel, wann die Entzinnung vollendet ist. Er füllt dann auf 250 ccm auf, entnimmt 50 ccm, versetzt mit Ammoniak bis zu beginnendem Ausfallen von Zinnoxydulhydrat und mit 10 ccm stark gelbem Schwefelammonium, schüttelt um und füllt auf 100 ccm auf.

50 ccm dieser Zinnsulfidlösung = 2,5 g Weißblech werden in einem Erlenmeyerkolben mit Wasser verdünnt, bis zu vollständiger Ausscheidung des Zinnsulfides mit Essigsäure versetzt, nach gutem Absitzen filtriert und der Niederschlag mit Hilfe einer 10-proz. Lösung von Ammoniumacetat auf das Filter gebracht. Den scharf getrockneten Niederschlag bringt man in einen Porzellantiegel, verascht das Filter unter wiederholtem Zusatze von Ammoniumkarbonat und glüht, bis das Sulfid in Oxyd übergeführt und ganz weiß ist.

Da feuerbeständige Stoffe in der Lösung nicht vorhanden sind, kann sie auch unmittelbar im Tiegel zur Trockne gedampft und geglüht werden.

Sehr viel rascher kommt man zum Ziele mittels des Chlorverfahrens von Lunge und Marmier (Zsch. angew. Ch. 1895, 429).

Eine zerschnittene Probe (2—3 g in 2—3 cm langen und 3—5 mm breiten Streifen) wird in einer Kugelröhre in einem passend raschen Strome von trockenem Chlor bei einer so niedrigen Temperatur erhitzt, daß das flüchtige Zinnchlorid entweicht, das Eisen aber größtenteils un-

verändert bleibt und die entstehende geringe Menge Eisenchlorid nicht verflüchtigt wird. Zur Aufnahme des Zinnchlorids taucht der nach abwärts gebogene Schnabel der Kugelröhre in die erste von zwei Peligotkugelröhren ein, auf die noch ein kleiner Erlenmeyerkolben folgt. Schon ohne Erhitzen wird das Zinn vom Chlor angegriffen, und es destilliert Zinnchlorid über, welches zum Teil an den feuchten Wänden des ersten Peligotrohres krystallisiert, zum Teil in der wässerigen Lösung sich als Metazinnoxyd abscheidet. Scheint die Reaktion aufzuhören, so erwärmt man die Kugel gelinde mit einer höchstens 3 cm hohen Flamme des Bunsenbrenners, die sich etwa 15 cm unter der Kugel befindet, bis nach 2—3 Stunden die Oberfläche des Eisens gleichmäßig braun ohne weiße Flecken erscheint. Im Rohre der Kugelröhre befindliches Zinnchlorid treibt man mit einer kleinen Flamme in die Vorlage über. Nachdem das Chlor im Apparate durch einen Kohlensäurestrom verdrängt ist, spült man nach Auseinandernehmen des Apparates die Kugelröhre mit Salzsäure und Wasser bis ein wenig über die Biegung mit der Vorsicht aus, daß nicht Eisenchlorid mitgenommen wird. Die vereinigten Flüssigkeiten aus den drei mit Salzsäure und Wasser nachgespülten Vorlagen mit der aus den Verbindungsröhren versetzt man mit Ammoniak bis zur Entstehung einer kleinen Fällung von Metazinnoxyd, löst dieselbe mit einem Tropfen Salzsäure eben wieder auf, fällt das Metazinnoxyd in bekanter Weise mit Ammoniumnitrat, filtriert, wäscht, trocknet, verbrennt das Filter und glüht bis zu gleichbeibendem Gewichte. Auch kann man das Zinn mit Schwefelnatrium oder Schwefelwasserstoff fällen.

Augenot (Zsch. angew. Ch. 1904, 521) erhitzt 3—4 g zerschnittenes Weißblech, gemengt mit 6—8 g Natriumperoxyd, das das Blech bedecken muß, in einem kleinen Eisentiegel, erst schwach, dann bis zum vollen Fluß und noch zehn Minuten länger, bis die Entzinnung beendigt ist. Den Tiegel stellt man in ein Becherglas, läßt in dieses 100 ccm kaltes Wasser neben dem Tiegel einfließen, bedeckt das Glas, kippt den Tiegel um, zieht ihn nach beendetem Aufzischen mit der Pinzette heraus und spült ihn ab. Die Flüssigkeit bringt man auf 250 ccm, filtriert durch ein trockenes Filter, auf dem das Eisenoxyd zurückbleibt, entnimmt 200 ccm des Filtrates, säuert mit verd. Schwefelsäure an, worauf Zinnhydroxyd niederfällt, kocht 5 Minuten lang, dekantiert durch ein Filter und wäscht auf diesem den Niederschlag gut aus. Das getrocknete und geglühte SnO_2, multipliziert mit 1,25, entspricht dem gesamten SnO_2. Bei Anwesenheit von Blei fällt mit dem Zinnoxydniederschlag durch die Schwefelsäure das Bleisulfat aus; dann muß man den ausgewaschenen Niederschlag samt dem Filter unter Erwärmen digerieren (mit was?), worauf die Zinnsäure ganz weiß wird und nach Zufügung von Wasser und Sieden abfiltriert wird. 1 Teil SnO_2 = 0,7881 Sn.

Schwefel. Dieses Element findet sich in den Eisensorten stets in so geringer Menge (im Schweißeisen bezeichnet ein Gehalt von 0,04 Proz. schon die Grenze der Brauchbarkeit), daß an die zu seiner Bestimmung in Anwendung stehenden Verfahren besonders hohe Anforderungen bezüglich der Genauigkeit gestellt werden müssen. Leider lassen die meisten Verfahren mehr oder weniger zu wünschen übrig; ist doch z. B. nachgewiesen, daß das bis vor wenig Jahren allgemein als genaueste geltende von Johnston meist 10, unter ungünstigen Umständen um 50 Proz. Schwefel zu wenig finden läßt.

Die sämtlichen Verfahren lassen sich in drei Gruppen bringen:

a) Unmittelbare Fällung des Baryumsulfates aus der Eisenlösung;

b) Verflüchtigung als Schwefelwasserstoff und Überführen in Schwefelsäure oder in Metallsulfide;

c) Lösen des Eisens unter Zurücklassen der Schwefelverbindungen und Oxydation dieser zu Schwefelsäure.

a) Das Lösungsverfahren ist mit zwei Übelständen behaftet: aus stark sauren Lösungen fällt das Baryumsulfat nur unvollkommen aus; aus weniger sauren erhält man ein unreines, eisenhaltiges Salz. Mit besonderen Vorsichtsmaßregeln lassen sich diese Fehler aber ziemlich weit einschränken.

Platz (St. u. E. 7, 256) löst 5 g Roheisen in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2, dampft mit Salzsäure zur Trockne, bringt mit ebensolcher wieder in Lösung, verjagt den Überschuß durch Eindampfen bis zur Sirupdicke, verdünnt mit Wasser, filtriert von der Kieselsäure ab, fällt in der Kälte mit Baryumchlorid, läßt 12 Stunden in Zimmertemperatur stehen, filtriert, wäscht mit kaltem Wasser aus, bringt den feuchten Niederschlag nebst Filter in einen Porzellantiegel, verascht bei niedriger Temperatur und glüht stark, um etwa gebildetes Schwefelbaryum zu oxydieren. Wollte man in Siedehitze fällen, so würde das Chlorbaryum aus der durch Abdampfen bereits basisch gewordenen Lösung sehr viel Eisen niederschlagen. Von der geringen Eisenmenge, die hauptsächlich vom Filterpapier zurückgehalten wird, befreit man das Baryumsulfat indem man es mit Salzsäure behandelt; man dampft zur Verjagung der überschüssigen Säure ab, verdünnt mit Wasser, gibt noch einen Tropfen Baryumchloridlösung hinzu und erhitzt zum Sieden. Das Baryumsulfat scheidet sich jetzt eisenfrei ab. — Nach Tamm löst man das Eisen in siedendem Königswasser oder wegen der Heftigkeit der Reaktion besser in Salzsäure mit Kaliumchlorat. 5 g Eisen mit 10 g Kaliumchlorat werden mit 50 ccm Wasser zum Sieden erhitzt; hierzu setzt man behufs Einleitung der Reaktion 1 ccm Salzsäure; läßt diese nach, so fügt man 5 ccm Salzsäure zu und wiederholt dies in Pausen so lange, bis die Chlorentwickelung aufhört und alles gelöst ist. Dann

wird verfahren wie bei Platz und in der Hitze gefällt. Anstatt nach dem Chlorbaryumzusatz einzudampfen, kann auch die überschüssige Säure mit Ammoniak neutralisiert werden, aber mit weniger gutem Erfolg.

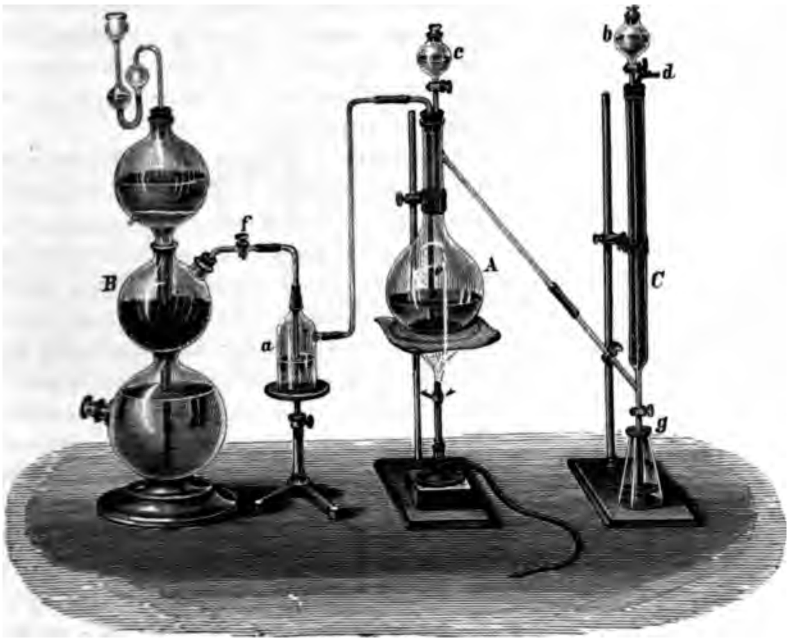
Nach Schneider (Österr. Zsch. **41**, 365) ist die Verunreinigung des Baryumsulfates darauf zurückzuführen, daß selbst in stark chlorwasserstoffhaltiger Lösung geringe Mengen Ferrisulfat ausfallen; das Gewicht des Niederschlages ist wegen des niedrigeren Molekulargewichtes des Eisensalzes gegenüber dem Baryumsalze zu niedrig. Durch das Glühen entweicht die an Eisen gebundene Schwefelsäure; der Niederschlag wird leichter, aber auch rot. Durch das folgende Ausziehen mit Salzsäure wird er abermals leichter, der Fehler somit immer größer (vgl. Bd. I, S. 274).

b) Verflüchtigung als Schwefelwasserstoff und Oxydation zu Schwefelsäure. Bromverfahren von Johnston und Landolt. 5—10 g Eisen werden in den ungefähr $^3/_4$ l fassenden Kolben *A* (Fig. 16) gebracht und mit so viel Wasser übergossen, daß das zum Einleiten von Kohlensäure bestimmte Gasrohr *e* in dasselbe eintaucht. Man prüft zunächst, ob der Apparat dicht ist, indem man Hahn *f* öffnet und den im Ansatzstücke des Rohrs *C* befindlichen Hahn schließt. Nun läßt man aus *b*, während der Hahn bei *g* geschlossen ist, langsam Bromsalzsäure über die in *C* enthaltenen Glasperlen fließen, so daß letztere ganz durchtränkt werden, und dann aus dem Trichter *c* nach und nach 5—10 ccm konzentrierte Salzsäure in den Kolben eintreten. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wird von der Bromsalzsäure zu Schwefelsäure oxydiert. Man läßt zeitweise — namentlich wenn die Bromlösung entfärbt wird — die im unteren Teile des Glasrohres *C* angesammelte Flüssigkeit in den unterstehenden Becherkolben abfließen und neue Bromlösung oben hinzutreten. Hat die Gasentwickelung im Kolben *A* nachgelassen, so läßt man von neuem Salzsäure hinzu und erwärmt schließlich den Kolben unter gleichzeitigem Hindurchleiten von Kohlensäure, welche in Flasche *a* mittels Quecksilberchloridlösung von Schwefelwasserstoff befreit wird, behufs Verhinderung des Zurücktretens von Bromdämpfen und Bromwasser in den Lösungskolben, falls der Druck nachlassen sollte. Man erwärmt nach und nach bis zum Sieden, läßt schließlich die ganze Bromlösung aus *C* in den Becherkolben fließen, wäscht die Glasperlen mit Wasser nach und verdampft die erhaltene gesamte Flüssigkeit in einer Porzellanschale. Nach dem Verjagen des Broms und der Salzsäure wird mit etwas Wasser verdünnt, filtriert und das Filtrat mit Chlorbaryum gefällt. Der Stopfen, in welchem Trichter *b* sitzt, soll von Kork, nicht von Gummi sein. Er trägt zwei Durchbohrungen, von denen die zweite ein langes, gebogenes Glasrohr *d* enthält, um die Bromdämpfe in den Schornstein oder in ein mit Salzsäure oder mit Alkohol gefülltes Gefäß, in welches die Röhre eben eintaucht, zu leiten.

Neuerdings werden vielfach Apparate empfohlen, an denen die Stopfen durch Schliffstellen ersetzt sind. Bei Verwendung dieser hat man darauf zu achten, daß nach Beendigung des Erhitzens Trichter *c* sofort aus dem Kolbenhalse entfernt wird, weil er sonst festklemmt.

Der Ersatz der Röhre *C* mit Glasperlen durch U- oder Kugelrohre ist nicht zu empfehlen, weil in ihnen der Schwefelwasserstoff mit den Bromdämpfen sich nach der Gleichung $H_2S + Br = 2\,HBr + S$ zersetzt und der dabei ausgeschiedene Schwefel sich an den Glaswänden

Fig. 16.



niederschlägt, von denen er nicht vollständig wiederzugewinnen ist; der Schwefelwasserstoff muß vielmehr sofort in die oxydierende Flüssigkeit eintreten, wie in dem abgebildeten Apparate. Dagegen ist es nicht unzweckmäßig, die senkrechte Stellung durch eine geneigte, nicht beträchtlich von der wagerechten abweichende zu ersetzen. Man vermindert dadurch ganz wesentlich den Gegendruck des Oxydationsmittels.

Mehrfach ist die Behauptung aufgestellt worden, die im Lösungskolben zu Anfang enthaltene Luft oxydiere einen Teil des Schwefelwasserstoffes, bevor er in Berührung mit der Bromsalzsäure komme, weshalb man zu wenig finde. Das ist nicht der Fall; dazu ist der

Sauerstoff durch Stickstoff und Wasserstoff zu sehr verdünnt. Auch die Ansicht de Konincks (Chem. Ztg. **19**, 502), daß der Sauerstoff etwas Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandeln könne, welches dann zersetzend auf den Schwefelwasserstoff in statu nascendi einwirke und eine Schwefelabscheidung im Lösungskolben verursache, hat sich nicht bestätigt. Es ist deshalb nicht erforderlich, die Lösungssäure mit etwas Zinnchlorür zu versetzen, wie er angibt. Dagegen hat dieser Zusatz nach Herting (Chem. Ztg. **21**, 87) die Wirkung, die Reaktion ruhiger und gleichmäßiger zu machen.

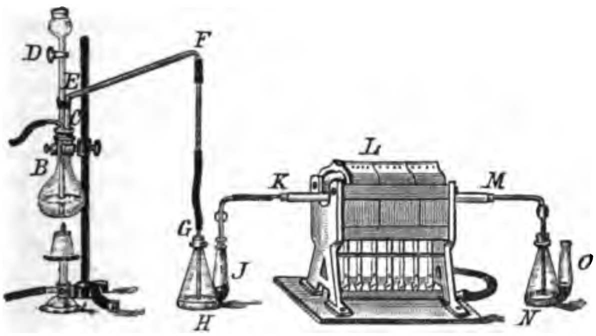
Um den Belästigungen durch Bromdämpfe zu entgehen, werden als Oxydationsmittel auch Kaliumpermanganatlösung, ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd (in 3-proz. Lösung) verwendet; das Wasserstoffsuperoxyd ist selten frei von Schwefelsäure, gibt demnach ungenaue Werte. Der Überschuß der Superoxyde ist vor dem Fällen stets durch Erhitzen zu zerstören.

Von Meineke wurde behauptet, daß nicht aller Schwefel als Schwefelwasserstoff verflüchtigt werde, sondern z. T. als Schwefelmetall zurückbleibe, weshalb der Lösungsrückstand durch Schmelzen mit Salpeter und Natriumkarbonat oder einem anderen Oxydationsmittel aufgeschlossen werden müsse, besonders dann, wenn das Eisen Kupfer enthält. Von vielen Seiten ist nachgewiesen worden, daß dies unnötig ist. Dagegen hat Rollet einen anderen Grund für die nicht mehr wegzuleugnende Tatsache aufgefunden, daß das vorbeschriebene Verfahren bei Eisensorten mit hohem Gehalt an gebundenem Kohlenstoffe beträchtlich zu niedrige Ergebnisse hat. Es bilden sich nämlich neben Schwefelwasserstoff nicht unbeträchtliche Mengen schwefelhaltiger organischer Verbindungen, welche durch Oxydationsmittel schwer angegriffen werden. In den gasförmig entweichenden Bestandteilen wurde von Phillips (St. u. E. **16**, 633) Methylsulfid $(CH_3)_2S$ nachgewiesen. Durch Behandeln der Wandungen des Lösungskolbens, der Eisenchlorürlösung und des Lösungsrückstandes mit Alkohol und Chloroform erhielt er nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine ölige Masse, welche durch Oxydation bestimmbare Mengen von Schwefelsäure ergab. Durch Erhitzen werden diese Verbindungen zum Zerfallen gebracht und darauf gründet sich die folgende Abänderung der Schwefelwasserstoffmethode.

c) Verflüchtigung als Schwefelwasserstoff und Bindung an Metalle. Die durch den entwickelten Schwefelwasserstoff erzeugten Metallsulfide werden entweder als solche zur Wägung gebracht bezw. in eine andere Wägeform übergeführt, maßanalytisch bestimmt oder der Farbe nach mit Normalen verglichen. Auf ersteren beiden Wegen erhält man genaue, auf letzterem Wege nur Annäherungswerte, aber in sehr kurzer Zeit.

Gewichtsanalytische Verfahren. Zur Bindung des Schwefels sind Silber-, Kupfer-, Blei-, Zink- und Kadmiumlösungen in Anwendung gekommen. W. Schulte (St. u. E. **16**, 867) hat den Nachweis geführt, daß die Verwendung von Kupfer- und Silbersalzen unzulässig ist, da neben dem Schwefelwasserstoff noch andere Gase aus dem Lösungskolben entweichen, welche gleichfalls Niederschläge erzeugen, und zwar in Kupferacetat einen gelben, phosphorhaltigen, in Silbernitrat metallisches Silber. Er hat Kadmiumacetat, das zuerst bei dem kolorimetrischen Verfahren von Wiborgh (s. u.) angewendet wurde, am geeignetsten gefunden; doch kann es z. T. durch Zinkacetat ersetzt werden. Das Schwefelkadmium wird dann in Schwefelkupfer übergeführt und dieses als Kupferoxyd gewogen. Schulte verwendet zum Lösen des Eisens

Fig. 17.



für je 1 g Eisen 20 ccm verdünnte Salzsäure (1 ccm Säure vom spez. Gew. 1,19 zu 2 Wasser), Campredon für je 1 g Eisen 18 ccm eines Gemisches aus $^2/_3$ verdünnter Salzsäure (1 : 3) und $^1/_3$ verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), was rascher und vollkommener lösen soll. Zum Binden des Schwefels bedient sich Schulte einer Lösung von 25 g Kadmiumacetat in 200 ccm Eisessig und Wasser, die unter Erwärmen hergestellt, mit Wasser auf ein Liter gebracht und filtriert wird. Billiger ist die Verwendung von 5 g Kadmiumacetat und 20 g Zinkacetat. Campredon benutzt letzteres allein, ebenfalls 25 g in 1 Liter Wasser.

Die zur Analyse erforderliche Vorrichtung (Fig. 17) besteht aus einem großen Kippschen Apparat zur Entwickelung von Kohlensäure, einem Entwickelungskolben *B* von 50 — 500 ccm Inhalt mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen, dem Hahntrichter *D*, dem Rückflußkühler *CEF*, der Vorlage *H*, einem kurzen Verbrennungsofen *L* mit dem Glasrohre *KM* und der zweiten Vorlage *N*.

Ist der Apparat zusammengesetzt und dicht befunden, so erhitzt man vorerst das Glasrohr während 10 — 15 Minuten bis zu schwacher

Rotglut, wägt 10 g des zerkleinerten Eisens ab, bringt es in den Kolben *B*, gießt in die Vorlagen *H* und *N* so viel Acetatlösung, daß sie beim Durchleiten von etwas Kohlensäure und bei geschlossenem Hahne *D* in den Ansätzen *J* und *O* der Vorlagen ungefähr 3 cm höher steht als in den Gefäßen selbst, wozu etwa 30—40 ccm erforderlich sind, leitet 5 Minuten lang einen lebhaften Strom von Kohlensäure durch den Apparat, um die Luft aus allen Teilen zu verdrängen, gießt durch den Trichter 200 ccm Säure in *B*, wobei Hahn *D* so früh zu schließen ist, daß keine Luft mit hineingelangt, und erhitzt den Kolbeninhalt mit 2,5—3,5 cm hoher Flamme, so daß die Lösung flott von statten geht. Der Rückflußkühler darf bei *f* kaum warm, Rohr *KM* aber muß auf 15—20 cm Länge auf schwacher Rotglut erhalten werden. Werden bei *H* keine Gasblasen mehr sichtbar, so ist das Eisen gelöst, wozu bei 10 g Einwage 1—1½ Stunde erforderlich war; man vergrößert die Flamme und kocht den Kolbeninhalt 2—3 Minuten unter Durchleiten von Kohlensäure behufs Austreibung der letzten Reste schwefelhaltiger Gase. Während des Lösens schüttelt man Vorlage *H* einige Male um; in ihr ist der als Schwefelwasserstoff entwichene Schwefel ausgefällt worden, während Vorlage *N* den als Methylsulfid verflüchtigten und aus *KM* als Schwefelwasserstoff austretenden aufgenommen hat. Nachdem während des Kochens 1—2 Liter Kohlensäure durch den Apparat geleitet sind, löscht man den Verbrennungsofen aus, öffnet *D*, verschließt den Kippschen Apparat und löst die Vorlagen aus dem Verbande. In jede gibt man 5 ccm Kupferlösung (120 g krystallisiertes Kupfersulfat mit 800 ccm Wasser und 120 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten auf 1 Liter aufgefüllt) und schüttelt um; das Kadmiumsulfid setzt sich in Kupfersulfid, der Acetatüberschuß in Sulfat um, welch letzteres sich besser auswaschen läßt als ersteres; man filtriert, wäscht aus und verwandelt das Schwefelkupfer in Kupferoxyd, das zur Wägung gelangt.

Volumetrisches Verfahren nach Campredon[1]). Die aus den Vorlagen *H* und *N* in ersterer vereinigten Flüssigkeiten und Niederschläge versetzt man, je nach der Menge des Niederschlages, mit 10—30 ccm Jodlösung, welche dem Schwefelmetall gegenüber im Überschusse sein muß, läßt beides 2—3 Minuten lang aufeinander wirken, wodurch das Sulfid zerstört und Schwefel ausgeschieden wird. Die ziemlich klare Flüssigkeit versetzt man dann aus einer Bürette mit Natriumthiosulfatlösung, bis sie eine sehr hellgelbe Färbung annimmt und nur noch sehr wenig freies Jod vorhanden ist, fügt 2 ccm Stärkelösung hinzu und

[1]) L. Campredon, Guide pratique du chimiste metallurgiste et de l'essayeur. Paris, Baudry et Co., 1898, S. 551.

titriert mit Thiosulfat bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Die Reaktion ist sehr empfindlich, wenn die Stärkelösung erst dann zugesetzt wird, wenn das meiste Jod bereits vom Natrium gebunden ist; setzt man sie früher zu, so bilden sich Flocken von Jodstärke, die nicht so rasch zerstört werden.

Die Jodlösung enthält 7,913 g Jod und 25 g Jodkalium in 1 Liter; 1 ccm = 1 mg Schwefel. Die Natriumthiosulfatlösung erhält man durch Auflösen von 10 g des krystallisierten Salzes zu 1 Liter. 15 ccm Thiosulfat ist ungefähr gleichwertig mit 10 ccm Jodlösung.

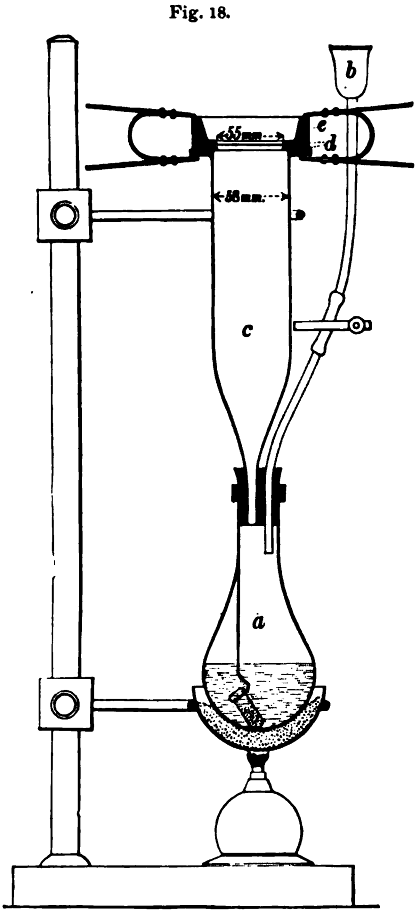
Färbungsverfahren. Die Eggertzsche Probe, welche auf der Färbung von Silberblechen durch den beim Lösen des Eisens sich entwickelnden Schwefelwasserstoff beruht, ist zwar nie als ein vollkommen ausreichendes Verfahren angesehen, aber doch viel verwandt worden, wenigstens als Vorprobe für genaue Untersuchungen und zur Betriebsaufsicht. Die Untersuchungen von Möller (St. u. E. 6, 581) und Rollet (s. o.) haben aber dargetan, daß sie auch hierfür wertlos ist; denn 1. lösen sich von Eisen verschiedener Zusammensetzung in gleichen Zeiträumen durchaus nicht gleiche Mengen auf und 2. werden aus verschiedenen Eisensorten verschiedene Anteile an Schwefel durch Schwefelwasserstoff verflüchtigt. Da aber die Farbe von der Menge des mit dem Silberblech in Berührung kommenden Schwefelwasserstoffs abhängt, so folgt aus dem Vorhergesagten, daß verschiedene Schwefelgehalte gleiche und gleiche Schwefelgehalte unter Umständen verschiedene Farbentöne hervorrufen können. Als Ursache ist z. B. ein Unterschied im Kohlenstoffgehalt von $^3/_4$ Proz. nachgewiesen, auf andere Elemente die Untersuchung von Möller aber nicht ausgedehnt worden.

Wiborghs Verfahren (St. u. E. 6, 230) führt zu richtigeren Ergebnissen, weil sämtliches Eisen in Lösung geht, also auch sämtlicher Schwefel verflüchtigt wird, krankt aber natürlich auch an dem Ausfalle des in anderer Bindung als an Wasserstoff entweichenden Schwefels. Das beim Lösen des Metalls in Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelte Gas muß Zeugläppchen durchdringen, die mit einem Metallsalze getränkt sind, welches erstere nach der Umwandlung in Sulfid lebhaft färbt. Kreisrunde Stückchen (80 mm Durchmesser) von weißem, feinem und dichtem Baumwollenzeug werden in einer Lösung von 5 g Kadmiumacetat in 100 ccm Wasser eingeweicht und dann auf einem reinen Leinentuch an der Luft getrocknet. Dieses sich äußerst leicht zersetzende Salz gibt sehr gleichmäßige Farbentöne (entstehen Flecken, so ist die Probe zu wiederholen) und läßt auch keine Zersetzung des Sulfides durch die freiwerdende schwache Säure befürchten. Ein Durchdringen von unzersetztem Schwefelwasserstoff tritt nicht ein, denn bei geringen Schwefel-

gehalten wird nur die eine Seite des Zeuges gefärbt und selbst bei großen bleibt von Doppellappen der zweite stets rein weiß.

Der Apparat Wiborghs (Fig. 18) besteht aus einem weithalsigen Kölbchen *a* mit doppelt durchbohrtem Stopfen, in dem einerseits ein Hahntrichter *b*, andererseits ein nach oben hin auf 58 mm erweiterter Zylinder *c* steckt, auf dessen oberer Mündung zwischen Gummi- (*d*) und Holzringen (*e*) das Zeugläppchen festgeklemmt wird. Der lichte Durchmesser der ersteren ist 55 mm. In das zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllte Kölbchen bringt man in einem Wägeröhrchen das Eisen oder schüttet es in das Wasser, setzt den Stopfen auf und läßt nun durch den Trichter je nach Bedarf Säure einfließen. Vor, während und nach der Auflösung wird das Wasser bezw. die Lösung in gelindem Kochen erhalten, anfangs, um die Luft aus dem Kölbchen zu entfernen, und zuletzt, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben. Ist dies geschehen, so ist auch die Probe beendet und man hat nur noch nötig, die Farbe des Zeugläppchens mit einer vorrätigen Farbenskala zu vergleichen. Die erforderliche Gleichmäßigkeit in der Färbung wird nur erreicht, wenn das ausgezogene untere Ende von *c* genau in der Mittelachse des weiten Teiles liegt.

Fig. 18.



Die Farbenreihe stellt man sich her durch Lösen verschiedener Gewichtsmengen eines und desselben Eisens, das auf anderem Wege genau auf seinen Schwefelgehalt untersucht ist. Die Farbenunterschiede sind am schärfsten beim Verflüchtigen geringer Schwefelmengen, weniger deutlich bei größeren. Man kann aber nach der Methode Schwefelgehalte von 0,0025—2 Proz. bestimmen, wenn man entsprechend mehr oder weniger einwägt, z. B. 0,8 g im ersteren, 0,02 g im letzteren Falle. Wiborgh hat 7 Farbenstufen aufgestellt, die man erhält, wenn man

von einem Eisen mit 0,05 Proz. Schwefel 40, 80, 175, 267, 400, 629 oder 800 mg in Behandlung nimmt. Dieselben Färbungen erhält man mit 100 mg Eisen von 0,02, 0,04, 0,08, 0,12, 0,20, 0,28 und 0,40 Schwefel.

Bestimmung des Schwefels im Lösungsrückstande. Kupferchlorid-Verfahren von Meineke (Zsch. angew. Ch. 1888, 376). 5 g Eisen und etwa 50 g Kupferammoniumchlorid werden mit 250 ccm heißem Wasser übergossen, 15 Minuten erwärmt und wiederholt umgeschüttelt, mit 10 ccm Salzsäure versetzt und nahe auf Siedehitze gehalten, bis das ausgeschiedene Kupfer wieder aufgelöst ist. Nun wird sofort auf ein Asbestfilter filtriert und mit salzsäurehaltigem heißen Wasser ausgewaschen. Man bringt jetzt das Filter nebst Rückstand in eine Schale, spült den Trichter mit möglichst wenig Wasser nach, setzt eine Messerspitze Kaliumchlorat, 5 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und 10 ccm Salzsäure, spez. Gew. 1,19, hinzu und dampft zur Trockne. Nach dem Aufnehmen mit Salzsäure filtriert man, wäscht mit heißem Wasser aus und fällt im Filtrate mit Chlorbaryum. Dieses Filtrat ist fast frei von Eisen, wenn man es mit grauem Roheisen oder schmiedbarem Material zu tun hat. Weißes und besonders Thomasroheisen gibt aber eine eisenhaltige Lösung, aus welcher das Baryumsulfat ebenfalls eisenhaltig ausfällt. Die Ursache ist das im Rückstande gebliebene Phosphoreisen. Man muß dann nach dem ersten Abdampfen und Abfiltrieren der Kieselsäure mit dem Chlorbaryum abermals zur Trockne dampfen und kann erst nach dem Wiederlösen des Rückstandes und Abklären der Flüssigkeit filtrieren.

Phosphor. Bei der Bestimmung des Phosphors im Eisen wird nach denselben Grundsätzen verfahren, wie bei der Bestimmung der Phosphorsäure in den Erzen (S. 25); man hat aber seine Aufmerksamkeit noch auf folgende beide Punkte zu richten: 1. daß das Silicium in Form von Kieselsäure abgeschieden und 2. daß der Phosphor auch vollständig zu Phosphorsäure oxydiert werde.

Roheisen. Die einzuwägende Menge richtet sich nach dem Phosphorgehalt und beträgt zweckmäßig von Thomasroheisen 0,5 g, von Gießerei- und Puddelroheisen 1—2 g, von Bessemerroheisen 5 g.

a) Glühmethode. Man löst die Einwage in 25 bezw. 50 oder 80 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2, zuletzt unter Erhitzen in einem Erlenmeyerkolben oder in einer mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschale bezw. Kasserole, dampft zur Trockne und zersetzt das Nitrat durch Erhitzen auf dem Drahtnetz oder über der freien Flamme, wodurch nicht nur die Kieselsäure unlöslich, sondern auch aller Phosphor in Phosphorsäure übergeführt wird. Nach dem Erkalten löst man in 10—20 ccm konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen auf, dampft zur

Sirupkonsistenz ein, setzt 10 ccm Salpetersäure und nach einigen Minuten heißes Wasser hinzu, filtriert, wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, neutralisiert mit Ammoniak, fügt 1 g Ammoniumnitrat hinzu, erhitzt die etwa 100 ccm ausmachende Flüssigkeit zum Kochen und fällt mit 25 ccm Molybdänlösung. Man erhält die Lösung etwa 15 Minuten auf 80—90°, läßt 15 Minuten abklären, hebert die klare Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest ab, bringt diesen und den Niederschlag aufs Filter, wäscht einmal mit verdünnter Salpetersäure (1 : 1) aus, löst den Niederschlag mit 10 ccm 50-proz. Citratlösung (s. o. S. 27), wäscht mit ammoniakalischem Wasser nach und fällt mit 2 ccm Magnesiamischung wie bei der Erzanalyse angegeben ist. Sollte die Lösung von reduzierter Molybdänsäure grün gefärbt sein, so wird diese durch einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd wieder oxydiert.

b) Oxydationsmethode nach v. Reis. Anstatt durch Glühen kann die vollständige Oxydation des Phosphors auch mit Kaliumpermanganat erfolgen. Man löst, wie oben angegeben, in Salpetersäure, setzt 25 ccm Kaliumpermanganatlösung (10 g in 1 Liter) und so viel Chlorammoniumlösung, daß 8—10 g Salz darin enthalten sind, hinzu behufs Lösung des ausfallenden Mangansuperoxydes, kocht, bis die Flüssigkeit klar ist, dampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf und verfährt nun weiter, wie bei der Glühmethode angegeben ist.

Flußeisen, Schweißeisen, Stahl. Da der Siliciumgehalt dieser Eisensorten (etwa mit Ausnahme des Werkzeugstahles und mancher Bessemermetalle) sehr gering ist, so kann man das Abscheiden der kleinen Menge Kieselsäure, also auch das Abdampfen zur Trockne unterlassen. Die Eisenlösung wird vielmehr nach dem Behandeln mit Kaliumpermanganat und Chlorammonium sofort mit Molybdänsäure versetzt und die Lösung des Niederschlages auf dem Filter mit 15 ccm der verdünnteren (10 proz.) Citratlösung vorgenommen. Das weitere Verfahren ist dasselbe, wie oben beschrieben.

Noch schneller kommt man zum Ziele, wenn man verfährt, wie in mehreren großen rheinischen Hüttenlaboratorien üblich ist (vgl. auch Blair, a. a. O. S. 77). Die Lösung von 5 g Stahl in Salpetersäure engt man nach der Oxydation mit Kaliumpermanganat bis auf 25 ccm ein, spült sie mit Wasser in einen 400 ccm-Erlenmeyerkolben, setzt konz. Ammoniak hinzu, schüttelt tüchtig um, setzt nach und nach mehr Ammoniak zu, bis der Eisenoxydniederschlag gallertartig wird, schüttelt durch, vermehrt den Ammoniakzusatz, bis die Masse stark danach riecht, löst durch absatzweisen Zusatz von Salpetersäure unter Schütteln wieder auf, bis die Lösung eine klare gelbe Farbe zeigt, beobachtet die Temperatur, die etwa 90° sein soll, erwärmt nötigenfalls etwas, setzt 40 ccm Molybdänlösung zu, verschließt den Kolben gut mit einem Gummistopfen,

wickelt ein dickes Tuch um den Kolben und schüttelt 5 Minuten tüchtig durch; der Niederschlag ist hiernach ausgefallen, setzt sich rasch ab, wird abfiltriert, ausgewaschen, gelöst und entweder titriert oder mit Magnesiamischung gefällt.

c) Kupferchlorid- und Eisenchloridmethode. Anstatt in der vorgeschriebenen Weise zu verfahren, kann man auch das Eisen wie bei der Kohlenstoffbestimmung in Lösung bringen. Der Rückstand enthält neben dem Kohlenstoff auch das Phosphoreisen, das man in Salpetersäure löst und durch Eindampfen von der Kieselsäure befreit, worauf mit Molybdänlösung gefällt wird.

Sauerstoff. Die Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffs im Eisen, der ohne Zweifel in Form von Eisenoxydul, vielleicht zum Teil auch als Manganoxydul im Metalle gelöst ist, lassen an Genauigkeit und Leichtigkeit der Ausführung noch zu wünschen übrig. Bislang hat man drei Wege eingeschlagen: 1. hat man das Eisen durch Chlorgas verflüchtigt und den Sauerstoff in dem Rückstande bestimmt; da aber beim Erhitzen des Eisens im Chlorstrome Umsetzungen eintreten, die insbesondere von der Temperatur abhängen, aus Eisenoxydul unter Verflüchtigung eines Teiles des Eisens Eisenoxyd, ferner aus Eisenoxydul, Chlor und Phosphor Eisenchlorid und Eisenphosphat entsteht, und es nicht gelingt, den Sauerstoff dieses Rückstandes ganz genau zu bestimmen, so ist dieses Verfahren unbrauchbar.

2. Hat man das Eisen durch Kupfersalze, Jod, Brom oder auf elektrolytischem Wege weggelöst; man erhält dann einen Rückstand, der neben Eisenoxydul auch Manganoxydul, Phosphide und Sulfide enthält, in dem ebensowenig der Sauerstoff genau bestimmt werden kann.

Das 3. Verfahren, welches auf der Reduktion des Eisenoxyduls durch Wasserstoffgas und Auffangen des gebildeten Wassers beruht und von Ledebur (St. u. E. **2**, 193) ausgearbeitet ist, hat sich bisher noch am befriedigendsten erwiesen. Selbstverständlich ist der als Eisenoxydul gelöste Sauerstoff auf diese Weise nur im schlackenfreien Flußeisen bestimmbar; in schlackenhaltigem Schweißeisen würde man auch den Sauerstoff der Schlacke wenigstens zum Teil mit bestimmen und somit ganz falsche Ergebnisse erhalten.

Etwa 15 g Späne werden durch Waschen mit Alkohol und Äther vollständig von Fett, das etwa beim Bohren an sie gelangt sein könnte, befreit und im Exsikkator getrocknet. Man breitet sie in einem vorher ausgeglühten Porzellanschiffchen aus und schiebt dieses in ein 18 mm weites und 500 mm langes Verbrennungsrohr, das an einem Ende zu einer Spitze ausgezogen ist, um das zum Auffangen des Wassers dienende U-Rohr mit Phosphorsäure unmittelbar daran befestigen zu können; hinter das Phosphorsäurerohr legt man noch ein solches mit konzen-

trierter Schwefelsäure zum Schutze gegen etwa von hintenher eintretende Feuchtigkeit. Vor dem Verbrennungsrohre befindet sich der Wasserstoffentwickler (Kippscher Apparat) nebst Reinigungsvorrichtungen für das Gas; diese bestehen aus einem Wascher mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, einem schwach glühenden Rohre mit Platinasbest behufs Verbrennung etwa beigemengten freien Sauerstoffes und zwei Trockenröhren, je eine mit konzentrierter Schwefelsäure und glasiger Phosphorsäure. Durch ein- bis zweistündiges Durchleiten von Wasserstoff füllt man den ganzen Apparat mit diesem Gase; dann zündet man die Brenner unter dem Rohre mit dem Schiffchen an, erhitzt bis zu hellem Glühen und erhält die Temperatur 30 bis 40 Minuten auf dieser Höhe. Währenddem wird ununterbrochen Wasserstoff durchgeleitet. Dann löscht man allmählich die Flammen, läßt im Wasserstoffstrome erkalten, verdrängt denselben durch getrocknete Luft und wägt das Phosphorsäurerohr. Durch Bestimmen des Gewichtsverlustes des Schiffchens und Vergleich desselben mit dem aus der Gewichtszunahme des Phosphorsäurerohres berechneten Sauerstoffgehalt wird die Richtigkeit des Ergebnisses kontrolliert. Wegen Verflüchtigung von geringen Mengen Schwefel ist der Gewichtsverlust meist etwas größer als der gefundene Sauerstoffgehalt. Das umgekehrte Verhältnis kann nur eintreten, wenn fremder Sauerstoff in den Apparat gelangt ist.

Schlacke. Auch zur Bestimmung der im Schweißeisen eingeschlossenen Schlacke gibt es bislang kein sicheres Verfahren. Der Weg der Verflüchtigung des Eisens im Chlorstrome ist aus denselben Gründen, die vorstehend entwickelt wurden, ausgeschlossen; dagegen liefert das Verfahren von Eggertz ziemlich befriedigende Ergebnisse. Er behandelt 2 bis 5 g Eisen mit der fünffachen Menge Jod und ebensoviel Wasser unter Kühlen in Eiswasser und stetem Umrühren in einem Becherglase, bis das Eisen gelöst ist. Dann wird verdünnt, filtriert, der Rückstand im Glase mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt, auf dem Filter mit Wasser reingewaschen, geglüht und gewogen. Der Kohlenstoff verbrennt; die Schlacke bleibt zurück.

Sollte das Schweißeisen ausnahmsweise merkliche Mengen Silicium enthalten, so ist die aus ihm entstandene Kieselsäure durch Behandeln des Rückstandes zuerst mit konzentrierter, dann mit verdünnter Natriumkarbonatlösung in einer Platinschale vor dem Glühen wegzulösen.

Metalle aufser Eisen.

Von

Dr. O. Pufahl,

Professor an der Kgl. Bergakademie zu Berlin.

In den nachstehenden Kapiteln sind überwiegend erprobte analytische Untersuchungsmethoden beschrieben. Von den trockenen, metallurgischen oder dokimastischen Proben der Probierlaboratorien sind nur solche für Silber, Gold, Blei, Zinn und einige andere Metalle aufgenommen, die noch zu Recht bestehen, d. h. entweder durch analytische Methoden an Genauigkeit und Schnelligkeit der Ausführung nicht erreicht bezw. übertroffen werden (die meisten Silber- und Goldproben für Erze etc.), oder die wegen mangelnder, schneller analytischer Methoden bisher noch ausschließlich in der Praxis Anwendung finden.

Der chemischen Untersuchung für Erze, Zwischenprodukte und Metalle gehen gewöhnlich mechanische Arbeiten voran.

Diese bezwecken die Entnahme einer richtigen Durchschnittsprobe und die Vorbereitung derselben für die damit vorzunehmende Untersuchung.

Vorbereitung von Erzproben.

Im Anschluße an das im I. Bande S. 8 u. f. hierüber vom Herrn Herausgeber bereits Gesagte seien zunächst noch einige bewährte Zerkleinerungs-Apparate erwähnt:

Fig. 19 ein Hartgußmörser mit federnd aufgehängter Keule,

Fig. 20 die Reibeplatte mit schwerem Reibehammer,

Fig. 21 die gußeiserne Reibschale mit massivem Reiber.

Zum Feinmahlen harter Erzproben benutzt man vielfach ein kleines Hartgußwalzwerk mit nebeneinander liegenden Walzen; das Mahlgut wird in einem Holzkasten aufgefangen.

Beim Absieben zerkleinerter Erze, Schlacken, Krätzen etc. auf dem Siebe zurückbleibende, geschmeidige Mineralien (gediegene Metalle, Silberglanz, Hornsilber) und Legierungen werden ausgehalten, ihr Ge-

wicht und das Gewichtsverhältnis zur ganzen Probemenge ermittelt, für sich untersucht oder entsprechende Mengen davon dem für die Untersuchung abgewogenen Siebfeinen zugegeben. (Siehe Krätzproben S. 122.)

Wasserbestimmung (Nässe-Probe). In Erzen, namentlich den von den Aufbereitungsanstalten angelieferten Erzschliegen, ist gewöhnlich zuerst der Wassergehalt, die „Nässe", zu bestimmen. Man benutzt hierzu tarierte und numerierte Eisenblechkästen, in welchen

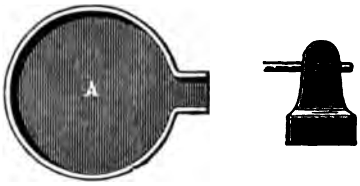
Fig. 19.



Fig. 20.



Fig. 21.



man bis zu 1 kg des feuchten Erzpulvers an einem warmen Orte (in der Nähe eines Ofens, auf einem Sandbade etc.) so lange unter häufigem Umrühren mit einem eisernen Spatel bei einer 100° C. nicht weit übersteigenden Temperatur trocknet, bis eine 1 Minute lang aufgelegte Glasscheibe nicht mehr beschlägt und 2 Wägungen übereinstimmen. Das getrocknete Probegut wird dann in Pulvergläsern, Blechbüchsen, Schachteln oder auch auf flachen Tontellern (Mehlscherben) im Laboratorium aufbewahrt.

Man hebt alle Proben einige Monate auf, jedenfalls bis zur endgültigen Erledigung der betr. Angelegenheit (Kauf, Verkauf etc.).

In irgend welchen Gefäßen eingeschlossene Schliegproben, welche auf dem Transporte (Post, Bahn) vielfache Erschütterungen erfuhren, können sich wegen der verschiedenen spez. Gewichte der einzelnen Erzbestandteile sehr stark entmischt haben. Man breitet das ganze Quantum auf einem Bogen Papier aus und mischt es sehr gut durch, ehe man davon für die Untersuchung abwägt; andernfalls können sehr arge Irrtümer entstehen.

Fig. 22.

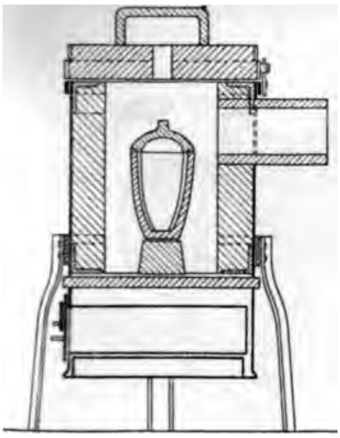


Fig. 23.

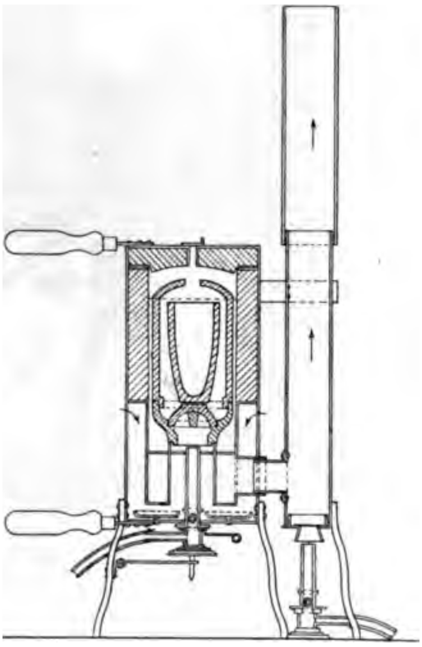


Fig. 22. Koks-Windofen der deutschen Scheideanstalt.
Fig. 23. Rösslers Gasschmelzofen mit Luftvorwärmung.

Probenahme von Metallen und Legierungen.

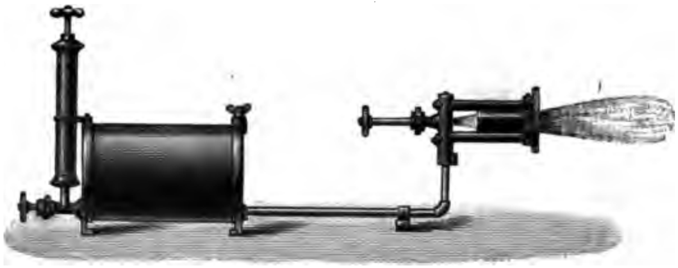
Wenn es irgend angeht, geschieht die Probenahme von Metallen und Legierungen durch die Schöpf- und Granalienprobe. Man schmilzt größere Bruchstücke der Barren oder Platten (bei Edelmetallen die ganzen Barren) in einem Graphittiegel im Windofen unter einer Decke von Holzkohle ein, rührt mit einem Eisen-, besser Tonstab (aus Graphittiegelmasse) gut um, entnimmt sofort mit einem mit Ton überzogenen,

Fig. 24. Petroleum-Schmelzofen der deutschen Scheideanstalt.
Fig. 25. Hoskins' Benzinbrenner.
Fig. 26. Hoskins' Muffelofen und Tiegelofen.

Fig. 24.



Fig. 25.



ernen Löffel oder einem kleinen bis auf den Boden geführten Ton-
gel eine Schöpfprobe und gießt diese im dünnen Strahl in einen
ernen Wasserkasten (oder Zuber, Eimer etc.), in dem das Wasser
rch einen Reisigbesen lebhaft bewegt wird. Kleine Granalien werden
dann ausgelesen, getrocknet, ausgeplattet u. s. w.

Fig. 26.



Fig. 27.



1/2 nat. Größe

Fig. 28.

1/8 nat. Größe



Fig. 29.



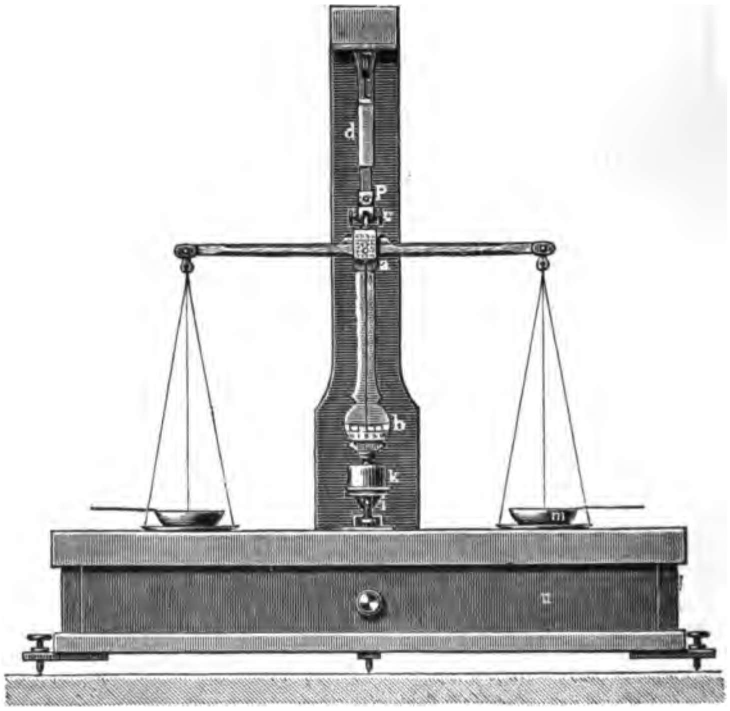
1/2 nat. Größe

Für zinkhaltige Legierungen ist dies Verfahren wegen des unver-
eidlichen Zinkverlustes (durch Verdampfen) beim Einschmelzen nicht
eignet.

Für das Einschmelzen strengflüssiger Legierungen oder Metalle ist der vielverbreitete Perrot-Ofen (Bd. I S. 36) wegen sehr hohen Gasverbrauchs nicht besonders geeignet. Man schmilzt entweder in einem mit Koks befeuerten Windofen mit Essenzug oder benutzt Gebläsewindöfen, die mit Koks, Leuchtgas oder Dämpfen von Petroleum, Ligroïn, Benzin etc. geheizt werden[1].

Bequemer und häufiger angewendet als die Granalienprobe ist die Barren- oder Aushiebprobe.

Fig. 30.

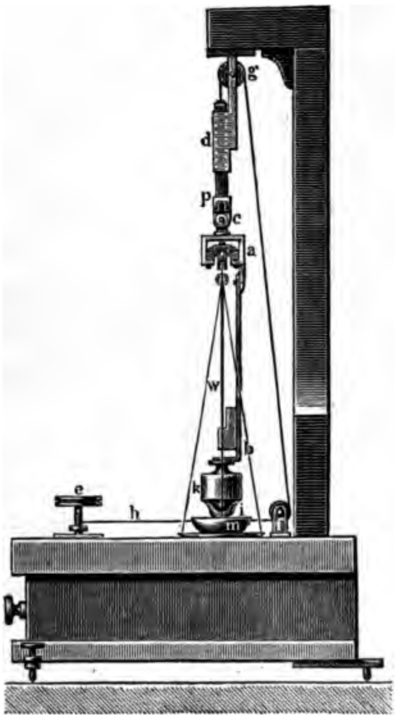


Von vollkommen blank gefeilten, gemeißelten oder gefrästen Stellen der Barren oder Platten entnimmt man mittels eines gekrümmten

[1]) Solche Öfen baut seit langen Jahren als Spezialität Karl Issem, Berlin-Reinickendorf O. Sehr praktisch sind ferner die verschiedenen Öfen der technischen Abteilung der deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. Main, die Gasöfen von Fletcher (Warrington, England) und die Benzinöfen (nach dem Prinzip des Bartel-Brenners) von Hoskins (Chicago), durch Max Kaehler & Martini, Berlin W., Wilhelmstraße 50, zu beziehen.

Meißels oder Hohlmeißels (Fig. 27) Proben von oben und unten, von den entgegengesetzten oberen und unteren Kanten oder Ecken und vereinigt die Proben, oder wägt annähernd gleiche Mengen davon ab. Bei der Ermittelung des Feingehaltes von Edelmetallbarren werden diese Proben (Ober- und Unterprobe) für sich untersucht und der Durchschnittsgehalt festgestellt.

Fig. 31.



Die Aushiebproben werden auf einer polierten Amboßplatte mit ebensolchem Stahlhammer ausgeplattet oder mit Benutzung eines kleinen Walzwerks ausgewalzt (Fig. 28).

Erscheint die Metalloberfläche eisenhaltig (durch die Bearbeitung), dann beizt man mit einer geeigneten schwachen Säure.

Zinnreiche Bronzen, Proben von Lagerguß etc., die zur Analyse in Form von Spänen etc. verwendet werden müssen, werden dem Chemiker häufig in kleinen, kompakten Aushieben zugestellt, von denen man weder mit der Feile noch mit dem Bohrer Probe nehmen kann. Von solchen Stücken schlägt man mit dem scharfen Gußstahlmeißel auf einer Unterlage von Bronze oder Kupfer kleine Stücken ab, die man nachher mit dem Hammer zu möglichst dünnen Plättchen ausdehnt.

Von Barren, Blöcken oder größeren Stücken notorisch sehr ungleichmäßiger Legierungen (Zinn-, Blei-, Antimonlegierungen, Weißmetallen) entnimmt man Bohrproben, indem man sie in der Mitte und nahe einer Kante mit einem feinen Bohrer vollständig durchbohrt und die sehr feinen Späne gut durchmischt. Aus einer größeren Quantität solcher Späne, von vielen Barren herrührend, stellt man sich durch Einschmelzen und Eingießen in eine schwach erwärmte eiserne Form einen Probezain her, den man durchbohrt, oder man gießt das gut umgerührte Metall auf eine kalte und saubere Eisenplatte aus und entnimmt mit der Metallschere (Fig. 29) Probeschnitzel von verschiedenen Stellen.

Nach H. Nissenson und Ph. Siedler (Berg. u. Hüttenm. Ztg. 1903 S. 421 und Repert. Chemiker-Ztg. 1903 S. 267) gibt bei Blei-Antimon-

Legierungen ein diagonaler Sägeschnitt durch den Block die beste Durchschnittsprobe. Das Sägemehl wird gemischt, verjüngt, gesiebt, das Grobe (der bleireiche Teil) und das Feine (antimonreiche Teil) getrennt analysiert und die erhaltenen Resultate prozentual zusammengesetzt. In einem Hartbleiblocke wurde der Antimongehalt in der oberen Partie zu 21,64 Proz., in der mittleren zu 19,98 Proz. und in der unteren zu 12,08 Proz. gefunden! Der Durchschnittsgehalt wurde nach dem vorstehenden Verfahren zu 18,31 Proz. ermittelt.

Verunreinigungen der Probespäne.

Allen Bohrproben entzieht man die etwa hineingeratenen Eisensplitter durch einen kräftigen Hufeisenmagneten (Ausbreiten der Späne auf Papier u. s. w.).

Läßt man die Bohrspäne durch einen Mechaniker oder Schlosser herstellen, dann achtet man darauf, daß weder Öl noch Seifenwasser als Schmiermittel angewendet wird, und fängt die Späne auf einem Bogen Papier auf.

In Form von Spänen ins Laboratorium gelieferte Proben sind sehr mißtrauisch anzusehen. Häufig sind sie (außer durch Eisen) durch an der abweichenden Farbe erkennbare Späne anderer Metalle oder Legierungen verunreinigt, die man entweder ausliest oder nach Möglichkeit gleichmäßig verteilt. Schmieröl etc. in den Spänen gibt sich durch starkes Erhitzen einer Probe im Reagensglas durch Dämpfe und deren Geruch zu erkennen. Außerdem finden sich häufig Schmutz, Sand, Holzsplitter und Papier darin. Man reinigt solche Späne, indem man eine Probe davon in einem kleinen Becherglase mit Chloroform übergießt, nach 10 Minuten Stehen 1—2 Minuten lang mit einem Glasstabe gut durchrührt, die gefärbte und getrübte Flüssigkeit schnell abgießt, diese Prozedur noch einmal mit Chloroform und zweimal mit absolutem Alkohol wiederholt und sie dann in einer flachen Porzellanschale auf dem kochenden Wasserbade schnell trocknet. Nach dem Ausziehen der Eisenteilchen mit dem Magneten siebt man dann noch das Feinste und damit den Sand ab.

Feilproben dürfen nur mit einer ganz sauberen, am besten neuen Feile entnommen werden. Manche Metalle und Legierungen verschmieren die Feile schnell.

Abwägen.

Zum Abwägen der Erze etc. für die Untersuchung kann jede hinreichend empfindliche Wage benutzt werden. In den Probierlaboratorien dient hierzu die einfache, schnell zu arretierende Schlieg- oder Erzwage mit abnehmbaren Schälchen aus Neusilber (Fig. 30 und 31), welche

bei höchstens 50 g Belastung auf 1 mg empfindlich ist. Fig. 32 stellt den Einwiegelöffel dar.

Eine sehr praktische Vereinigung einer Vorwage (Tariervorrichtung) mit einer empfindlichen analytischen Wage zeigt sich in der Konstruktion (Fig. 33) von Dr. R. Hase[1]). Die Wage ist in der Zsch. ang. Chemie 1898, S. 736; Chemiker-Ztg. 1898, S. 540 und in diesem Werke, Bd. I, S. 25 beschrieben.

Fig. 32.

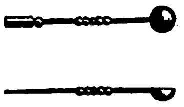
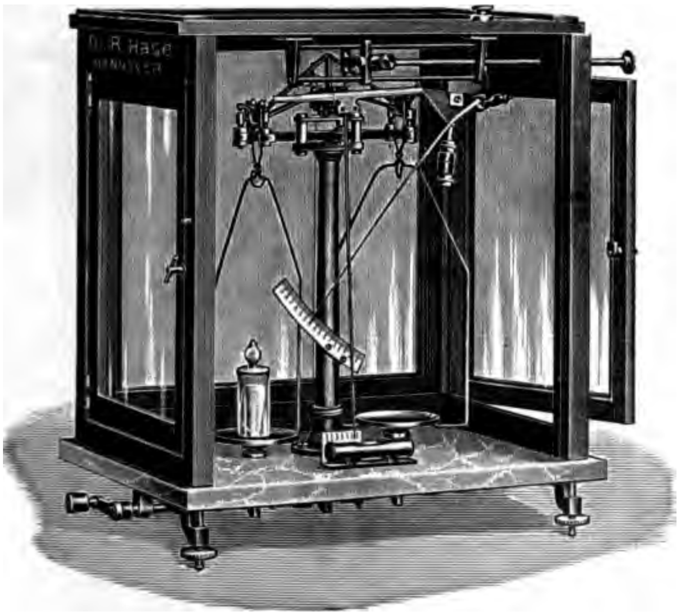


Fig. 34 stellt eine Präzisions-Tarierwage nach Dr. Mach (Chem.-Ztg. 1901, S. 1139), gebaut von W. Spoerhase in Gießen, dar, eine Art umgekehrter Dezimalwage mit selbsttätiger Schalen-Arretierung, welche namentlich beim serienweisen Abwägen gleicher Gewichtsmengen vorzügliche Dienste leistet. Sie gestattet sehr schnelles Abwägen und ist bei einer Belastung von 100 g auf 1 mg empfindlich. Die Wage wird mit Glasgehäuse geliefert.

Fig. 33.



Zum Auswägen edler Metalle und deren Legierungen dienen in den Münzlaboratorien u. s. w. die den Schliegwagen sehr ähnlichen Kornwagen im Glasgehäuse, welche bei 2 g Belastung auf 0,05—0,01 mg empfindlich sind.

[1]) Diese auf Anregung von W. Witter, Hamburg, konstruierte Wage ist von Max Bekel, Hamburg-Eilbeck, und Dr. R. Hase, Hannover, zu beziehen.

Fig. 34.

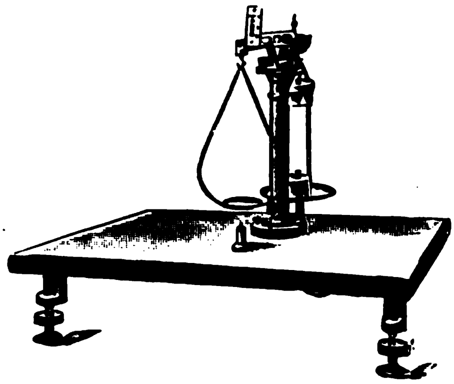
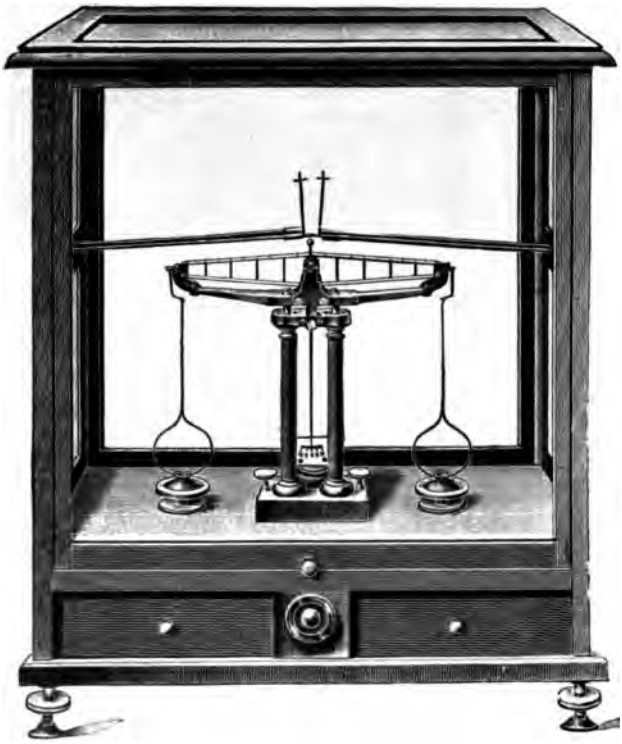


Fig. 35.



Eine Kornwage (Probierwage) von W. Spoerhase-Gie|
Fig. 35. Bei einer Belastung von 2 g beträgt die Empfindlichkeit

Silber.

Die auf ihren Silbergehalt zu untersuchenden Substanzen sind sehr zahlreich und verschiedenartig. Es sind: silberhaltige Erze, Hüttenprodukte (Werkblei und Produkte von der Entsilberung des Werkbleis, Abzug, Abstrich, Glätte, Herd und Test, Blei und Kupfersteine, Speisen, Ofenbrüche, Flugstaub, Schlacken, Schwarzkupfer, Blicksilber, Brandsilber), Zementsilber, Schwefelsilber, Amalgame und Rückstände von Amalgamations- und Extraktionsprozessen, Silberlegierungen und Abfälle von deren Verarbeitung (Krätzen), versilberte Gegenstände, Versilberungsflüssigkeiten oder Silberbäder u. a. m.

In den meisten Fällen empfiehlt sich der „trockene Weg", das eigentliche Probierverfahren zur Ermittelung des Silbergehaltes; der „nasse Weg" findet Anwendung auf Silber selbst (Blicksilber, Brandsilber, Barrensilber), silberreiche Legierungen, wie Münzlegierungen etc. und Silberbäder, deren Gehalte durch Fällanalysen und durch Titration am genauesten bestimmt werden können.

Manchmal wird auch der nasse Weg mit dem trockenen kombiniert.

Silbererze.

Die wichtigsten sind:

Gediegen Silber, nicht selten geringe Mengen Gold, Quecksilber, Kupfer, Eisen, Arsen und Antimon enthaltend.

Antimonsilber; bis zu 94 Proz. Silber führend.

Silberglanz, Ag_2S; mit 87,1 Proz. Silber.

Polybasit, $9(Cu, Ag)_2S, (Sb As)_2S_3$; Silbergehalt bis 72 Proz.

Stephanit, $5Ag_2S, Sb_2S_3$; mit 68 Proz. Silber.

Dunkles Rotgiltigerz, $3Ag_2S, Sb_2S_3$; 59,8 Proz. Silber enthaltend.

Lichtes Rotgiltigerz, $3Ag_2S, As_2S_3$; 65,5 Proz. Silber enthaltend.

Silberkupferglanz, $Cu_2S + Ag_2S$; 53 Proz. Silber enthaltend.

Schilfglaserz, $3Ag_2S, 4PbS, 3Sb_2S_3$; 23 Proz. Silber enthaltend.

Silber-Amalgame, bis zu 95 Proz. Silbergehalt.

Hornsilber (Chlorsilber), enthält 72,5 Proz. Silber.

Chlor-Brom-Silber, $AgCl + 3AgBr$ bis $AgBr + 3AgCl$; Silbergehalt bis zu 70 Proz.

Das meiste Silber wird nicht aus den eigentlichen Silbererzen, sondern aus silberhaltigem Bleiglanze gewonnen.

Silberproben auf trockenem Wege[1]).

Diese bestehen in einer Bindung des Edelmetalles (Silber und Gold) an reines, edelmetallfreies Blei durch einen Schmelzprozeß, der Verbleiung, und darauf folgender Kupellation des Werkbleis. Man bewirkt die Verbleiung nach zwei verschiedenen Methoden, entweder durch die für alle silberhaltigen Substanzen geeignete Ansiedeprobe oder durch die Tiegelprobe.

A. Trockene Proben für Erze etc.

ausgenommen Silberlegierungen.

I. Verbleiung.

a) Die Ansiedeprobe

(Verschlackungs- oder Eintränkprobe).

Sie wird mit Benutzung eines Muffelofens ausgeführt, der mit Steinkohlen, Koks oder Leuchtgas[2]) (auch Benzin, Ligroin etc.) geheizt wird und mit einer gut ziehenden Esse in Verbindung steht.

Ausführung der Probe. Von der feingepulverten Durchschnittsprobe des Erzes etc. wägt man auf der Schliegwage oder Einwiegewage (Fig. 30, S. 110) gewöhnlich einen Probierzentner ab (1 Probierzentner = 100 Probierpfund, 1 Pfd. = 100 Pfundteile; auf g bezogen ist der Oberharzer Probierzentner = 5,0 g, der Freiberger = 3,75 g), von silberreichen Substanzen weniger, von sehr armen mehr (3—5 Ztr.), wenn entsprechend große Probiergefäße (Ansiedescherben) vorhanden sind.

Das erforderliche Quantum von feingekörntem Probierblei wird mit einem Messinglöffel von bekanntem Inhalt abgemessen, nach Augenmaß halbiert, die eine Hälfte im Ansiedescherben mit dem Erzpulver gut durchgemischt und darauf die andere Hälfte als Decke gleichmäßig aufgestreut. Wenn nötig, gibt man obenauf etwas Borax. Ist in der Gangart viel Kieselsäure (Quarz, Silikate), so begünstigt man deren Verschlackung durch einen Zusatz silberfreier Glätte.

---

[1]) Es sei hier besonders auf die weitverbreiteten Spezialwerke über Probierkunde von Bruno Kerl hingewiesen, nämlich: die ausführliche „Metallurgische Probierkunst". II. Aufl. Leipzig, Arthur Felix 1882 und das „Probierbuch" (kurzgefaßte Anleitung u. s. w.). II. Aufl. Leipzig, Arthur Felix, 1894.

[2]) Im Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg stehen für Ansiedeproben und Kupellationen ausschließlich Gas-Muffelöfen in Anwendung. Vorzüge: sehr reinliches Arbeiten, genaueste Regulierung der Temperatur und dementsprechend geringe Silberverluste bei der Ausführung der Proben.

Probierblei soll möglichst frei von Wismut sein, weil von diesem Metall oft nicht unerhebliche Mengen in den bei den „Proben“ erhaltenen Silberkörnchen zurückgehalten werden. Bei der Ansiedeprobe, bei der große Mengen von Probierblei für jede einzelne Probe verwendet werden, kann der Wismutrückhalt im Silber das Resultat

Fig. 36.

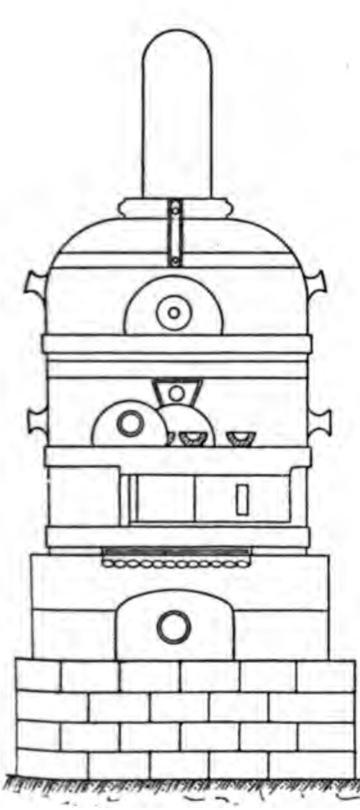


Fig. 37.

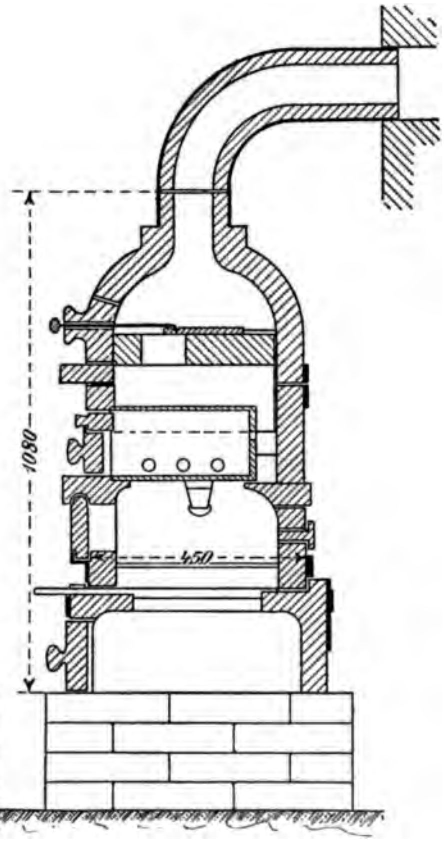


Fig. 36 und 37. Transportabler Freiberger Muffelofen für Steinkohlen und Koksfeuerung.

stark beeinflussen. H. Nissenson (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1900, 572 und Repert. Chemiker-Ztg. 1900, 364) erhielt bei der Untersuchung australischer „concentrates“ durch die Ansiedeprobe Silberkörner, welche 1,316 Proz. Blei, 0,556 Proz. Wismut und 0,276 Proz. Kupfer enthielten, während sich in den Silberkörnern von der mit denselben concentrates

ausgeführten Tiegelprobe nur 0,52 Proz. Blei und eine Spur Kupfer als Verunreinigungen vorfanden. — Auffällig und sehr nachteilig für das Proberesultat ist hierbei noch der bedeutende Rückhalt an Blei, 1,316 Proz. gegen 0,52 Proz. bei der Tiegelprobe.

Von Substanzen, die bis zu 0,39 Proz. Silber enthalten, pflegt man doppelt einzuwägen, also zwei getrennte Proben auszuführen. Bei einem Gehalte von 0,40—0,79 Proz. wägt man dreifach ein, von 0,80—1,49 Proz. vierfach, von 1,50—2,9 Proz. sechsfach, von 3,00 Proz. und mehr acht- bis zehnfach und nimmt schließlich das arithmetische Mittel aus den Gewichten der aus den Proben erhaltenen und einzeln ausgewogenen Silberkörnchen als den wirklichen Gehalt an.

Fig. 38.



Fig. 38. Genfer Gas-Muffelofen.

Ist man über den Gehalt der zu probierenden Substanz auch nicht annähernd unterrichtet, so macht man eine Vorprobe. Dies Verfahren ist in der zumeist ungleichmäßigen Verteilung des Silbers in reicheren Erzen begründet.

Die Höhe des **Probierbleizusatzes** hängt ganz von der Beschaffenheit des Probematerials ab. Für reinere Bleierze genügt das sechsfache Gewicht Probierblei, ebenso für Hartblei.

Substanzen mit höherem Eisen- und Zinkgehalte erfordern bedeutend mehr Blei, das 10 bis 15-fache Gewicht, solche mit hohem Gehalte an Kupfer, Nickel oder Zinn bis zum 30-fachen Gewichte.

Ähnlich verhält es sich mit dem Zusatze von Borax, den man in Form von gepulvertem Boraxglas (entwässert und geschmolzen) anwendet. Er soll namentlich die Gangart und in Bleioxyd schwerlösliche Metalloxyde im Verlaufe der Probe verschlacken, wird von vornherein in möglichst geringer Menge zugegeben und nötigenfalls nachgesetzt. Aus-

führliche Einzelangaben über diese Zusätze von Probierblei und Borax finden sich in Kerls Probierbuch, II. Aufl. S. 85 und 86 in einer Tabelle zusammengestellt.

Von den aus bester Chamotte hergestellten, dickwandigen Ansiedescherben (Fig. 39) verlangt man große Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel und gegen die korrodierende Einwirkung des geschmolzenen Bleioxyds. Man verwendet mit Vorliebe diejenigen kleinen bezw. größeren Scherben, welche in größter Anzahl in die zu benutzende Muffel gestellt werden können. Will man die einzelnen Scherben besonders bezeichnen, so benutzt man dazu Rötel und bringt die betr. Zahlen oder Striche an der Außenseite an.

Fig. 39.

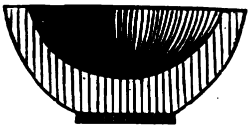
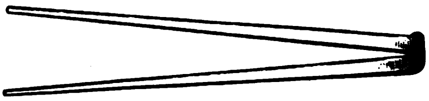


Fig. 40.



Die auf ein Probenbrett gestellten, beschickten Scherben werden mit der Backenkluft (Fig. 40) in die stark geheizte und hellrotglühende Muffel eingetragen; in die Muffelmündung legt man eine flache und ausgeglühte Holzkohle und schließt dann die Öffnung.

Fig. 41.

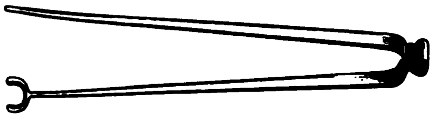


Fig. 42.



In der nun beginnenden Periode des ersten „Heißtuns", der Schmelzperiode, muß besonders hohe Temperatur herrschen, wenn die Probesubstanz viel Eisen, Zink, Zinn, Kupfer oder Nickel und Kobalt enthält. Derartigen Proben setzt man von vornherein reichlich Borax zu. Wenn die Scherben nach 15—20 Minuten hellglühend erscheinen, ihr Inhalt glatt geschmolzen ist, sich reichlich Bleidämpfe entwickeln und ein Glättering entsteht, wird die Muffel geöffnet. Die in der jetzt eintretenden Verschlackungsperiode im ununterbrochenen Strome in und durch die Muffel strömende Luft bewirkt eine schnell vorschreitende Oxydation des Inhaltes der Scherben, teils direkt, teils durch oxydierende Einwirkung des reichlich entstehenden Bleioxyds (Glätte) auf noch unzersetzte Metallverbindungen. Schwefel, Arsen, Antimon u. s. w. verflüchtigen sich größtenteils, die Metalloxyde und die Gangart lösen sich allmählich in der geschmolzenen Glätte und dem Borax auf, vorhandene Edelmetalle gehen vollständig in das Blei, welches gleichzeitig

auch andere Metalle (Kupfer, Zinn, Wismut, Eisen) sowie Arsen und Antimon in gewissen Mengen aufnehmen kann.

Während dieses Schmelzens bei Luftzutritt verbreitert sich der Glättering immer mehr, bis schließlich die ganze Bleioberfläche mit Schlacke und Borax bedeckt ist. Die Temperatur in der Muffel ist in dieser Periode erheblich gesunken. Man schließt jetzt die Muffelöffnung, feuert (letztes Heißtun), um den Scherbeninhalt recht dünnflüssig zu machen, nimmt nach 10—15 Minuten die Scherben mit der Gabelkluft (Fig. 41) heraus und entleert entweder ihren Inhalt in die Vertiefungen eines mit aufgeschlämmtem Rötel ausgestrichenen, an der Muffel scharf getrockneten Buckelbleches (Fig. 42), oder läßt die Scherben mit Inhalt erkalten.

Das erkaltete Blei (Werkblei) wird darauf durch Hammerschläge auf dem Amboß entschlackt, abgebürstet und in die Form eines Würfels gebracht, dessen Kanten und Ecken man durch gelinde Schläge abstumpft. Erweist sich das Blei hierbei als sehr brüchig, verursacht durch einen erheblichen Gehalt an Arsen oder Antimon, so darf es nicht direkt abgetrieben werden (siehe Kupellation, S. 125 ff.); es wird besser vorher mit dem gleichen bis dem doppelten Gewichte Probierblei noch einmal dem Ansieden und Verschlacken unterworfen.

Bleikönige im Gewichte von über 15—20 g werden zweckmäßig nochmals auf entsprechend kleinen Ansiedescherben verschlackt, weil hierbei die unvermeidlichen Silberverluste niedriger sind als beim direkten Abtreiben auf der Kapelle. Bei zu lange fortgesetztem Verschlacken oxydiert sich alles Blei und das Edelmetall verschwindet in der Schlacke.

Ist das probierte Erz so silberarm, daß aus einem oder einigen Probierzentnern davon nur ein winziges Silberkörnchen zu erwarten ist, so wird „konzentriert", d. h. es werden die Werkbleikönige von mehreren Ansiedeproben vereinigt, auf einem größeren Scherben verschlackt und dies nötigenfalls nochmals oder noch mehrfach wiederholt, bis sich schließlich das Silber aus vielen Zentnern Erz in 2 Bleikönigen von je 10—15 g Gewicht angesammelt hat. So verfährt man z. B. auch mit dem gewöhnlich sehr silberarmen Schwarzkupfer u. a.

Im Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg[1]) wird kupferhaltiges Schwefelsilber (bei Silberextraktionsprozessen gewonnen) zweimal verschlackt, Einwage nicht über 2 g.

Von Schleifstaub der Silberarbeiter wendet man dort nur je 1 g an, führt die Probe 5—10-fach aus und konzentriert die vereinigten Werkbleikönige durch Verschlacken.

---

[1]) Freundliche Privatmitteilungen des Vorstehers, Herrn W. Witter, Hamburg.

b) Die Tiegelprobe (Krätzprobe).

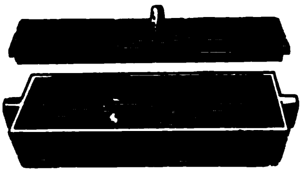
Nach dieser Probe läßt sich das Edelmetall aus einer größeren Menge Probesubstanz durch eine Schmelzung in kurzer Zeit in einem Bleikönige ansammeln, der dann sofort auf der Kapelle abgetrieben werden kann. Besonders geeignet ist sie zum Probieren tellurhaltiger Erze und solcher, die Hornsilber enthalten; außerdem aber auch für sehr arme Erze, Schlacken, Abgänge von der Erzaufbereitung und die sehr verschiedenartig beschaffenen Edelmetallkrätzen, namentlich wenn sich kohlige Substanzen[1]) darin vorfinden.

Zur Ausführung der Probe benutzt man möglichst glattwandige, feuerfeste Tiegel (Deutsche Scheideanstalt oder Battersea Works), trägt die Mischung von Erz etc. mit Bleiglätte[2]) oder Bleiweiß, Fluß- und Reduktionsmitteln ein und verschmilzt im Windofen mit Holzkohlen- oder Koksfeuer (auch im Gasofen von Perrot oder Rössler) bei allmählich gesteigerter Hitze bis zum ruhigen Fließen.

Fig. 43.



Fig. 44.



Hierbei soll das Bleioxyd vorhandene Schwefelmetalle u. s. w. zerlegen und das durch Kohlenstoff und die Schwefelmetalle reduzierte Blei das Edelmetall (Silber und Gold) aufnehmen.

An Schwefel, Arsen, Antimon, oder Zink reiche Substanzen werden besser vorher auf Röstscherben oder Röstkästen (Fig. 43 und 44) abgeröstet, weil sonst nicht unerhebliche Mengen von Silber in die Schlacke gehen.

Eine in allen Fällen mit gleich gutem Erfolge anwendbare Beschickung existiert nicht. Für Erze eignet sich z. B. in vielen Fällen folgende englische Beschickung: 10 g Erz, 10 g Soda (98-proz. Ammoniaksoda), 50 g Glätte und 1,5 g Weinstein werden in dem geräumigen Tiegel mit einem Spatel gut durchgemischt, darauf 10 g entwässerter

---

[1]) Adolf Goerz, Über Probieren von Gekrätzen durch Ansieden und durch Schmelzen im geschlossenen Gefäße. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1886, S. 441.

[2]) Der Silbergehalt der verwendeten Glätte muß hierbei berücksichtigt werden. Bleiweiß und Bleizucker pflegen sehr silberarm, nahezu silberfrei zu sein. Das nach dem französischen Verfahren auf nassem Wege hergestellte Bleiweiß ist besonders zu empfehlen.

Borax und obenauf 10 g kalziniertes (verknistertes) Kochsalz geschüttet. Der Tiegel wird bedeckt in den Windofen auf einen 5 bis 6 cm hohen feuerfesten Untersatz (Käse) oder ein Stück eines feuerfesten Steines gestellt; direkt über den Roststäben kühlt noch die von unten einströmende Luft.

Wenn das betreffende Erz viel Schwefelkies enthält, der aus Glätte Blei reduziert, ist ein Zusatz von Weinstein (Kohlepulver, Mehl) nicht notwendig.

Für arme Erze genügt doppelte Ausführung der Probe; von reicheren Erzen sowie Edelmetallkrätzen[1]) macht man bis zu 6 Proben.

Eine bewährte Krätzbeschickung ist nach Kerl: „Einschütten von 10 g Borax, 10 g Weinstein und 20 g Glätte in einen glattwandigen, oben 75 mm weiten und 110 mm hohen Tiegel, Befeuchten der inneren Tiegelwandung durch Hineinhauchen, Schräghalten und Drehen des Tiegels, so daß auf $^2/_3$ seiner Höhe Glätte an der Tiegelwandung hängen bleibt (hierdurch glasiert sich der Tiegel beim beginnenden Schmelzen der Beschickung, Metallkörnchen bleiben dann nicht an der Wandung haften), Hinzufügen von 15 g Pottasche und 25 g Krätze, Mengen des Ganzen mit einem breiten Spatel, dann Decke von 10 g Soda und 12 mm hoch Kochsalz, zuletzt Herumstreuen von 5 g Glätte rings um die Tiegelwand.“

Etwa 4—6 solcher so beschickter und bedeckter Tiegel werden im Windofen von entsprechender Rostfläche in gleichmäßigen Abständen voneinander und von der Ofenwandung, auf 40—50 mm hohen Tonuntersätzen (Käsen) stehend, zunächst $^1/_4$ Stunde lang, bis das Aufblähen der Beschickung aufhört, mäßig erhitzt, und diese darauf nach dem Herausziehen des Fuchsschiebers in 20 Minuten bis zum gleichmäßigen Fließen eingeschmolzen.

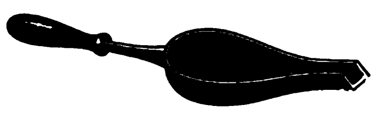
Der Tiegelinhalt wird nicht ausgegossen. Man nimmt die Tiegel mit einer im rechten Winkel gebogenen Tiegelzange aus dem Ofen, läßt sie vollständig erkalten, entschlackt die durch Abbürsten zu reinigenden Bleikönige und treibt sie ab (siehe Abtreiben S. 125 ff). Diese Schmelzungen lassen sich mit nicht sehr strengflüssigen Beschickungen auch im Muffelofen ausführen. Man stellt dann die Tiegel nach hinten in die Muffel, legt nach $^1/_4$ Stunde eine hohe Schicht schon ausgeglühter Holzkohle davor und schließt die Muffel.

[1]) Das durch Absieben aus zerkleinerten Krätzen gewonnene Metall wird nach der Entfernung des metallischen Eisens mit dem Magneten für sich mit Borax und Soda im Tiegel eingeschmolzen, das Gewicht des Barrens festgestellt (Verhältnis zur ganzen Probemenge) und der Feingehalt aus mit dem Meißel entnommenen Proben (Ober- und Unterprobe) ermittelt.

Bei sehr gleichartiger Beschaffenheit des Probematerials begnügt man sich wohl auch mit einmaliger Ausführung der Probe. Im Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg wendet man für Erze und Krätzen folgende Beschickung an: Einwage 20—25 g, Fluß von 28 g Pottasche, 10 g Soda, 10—12 g Weinstein, 20—25 g silberfreie Glätte, 1—2 g Holzkohle, 10—14 g Borax. Decke von wenig Glätte und reichlich Kochsalz.

Von armen Quarzen und sonstigen Gesteinen und Sanden verschmilzt man bis zu 500 g auf einmal. Als Beschickung empfiehlt sich das 2—3-fache der Einwage an kalz. Soda, 20 g Bleiweiß und 3 g Holzkohlenpulver. Die Mischung wird wegen des starken Aufschäumens nach und nach mit einer Metallschaufel (Fig. 45) eingetragen, abwechselnd mit Borax, von dem bis zu 25 Proz. der Einwage zugesetzt werden. Ist das Gestein stark eisenschüssig, so nimmt man bedeutend mehr Holzkohle, weil davon viel zur Reduktion des Eisenoxyds zu Oxydul verbraucht wird und andernfalls keine Bleireduktion stattfindet. Vorteilhaft ist außerdem Aufstreuen einer Mischung von Glätte und Weinstein (oder auch etwas Kornblei) auf die ruhig fließende Schmelze.

Fig. 45.



Beim Probieren von Bleischlacken (Einwage 50 g und darüber) durch längeres Schmelzen mit Soda, Pottasche und Weinstein setzt man Kornblei zu oder streut dasselbe nach dem Einschmelzen oben auf.

Bleierze werden vielfach im eisernen Tiegel (starken, schmiedeeisernen) probiert (siehe Bleiproben S. 250 ff.) und die erhaltenen Bleikönige zur Silberbestimmung angewendet. Man setzt in diesem Falle dem Erz 15—20 g Glätte zu, schmilzt ein und macht einen Zusatz von Glätte, Fluß und Kohle, wodurch etwa in der Schlacke schwebendes Metall sicher niedergerissen wird. Die Resultate stimmen mit denen der Ansiedeprobe überein. Für die Silberbestimmung in Blenden eignet sich die Ansiedeprobe; die Tiegelprobe gibt zu niedrige Resultate.

Karl Sander (Zsch. angew. Chem. 1902, 32) behandelt die bis zu 30 Proz. mit unverbrannter Reduktionskohle gemischten, Blei und Silber enthaltenden Rückstände von der Zinkdestillation in folgender Weise: 20 g des grobgepulverten Materials werden mit 50 g einer Mischung von 80 Proz. KNO_3 und 20 Proz. Na_2O_2 gemengt und dann in kleinen Portionen von 3—4 g mittels eines eisernen Spatels in den rotglühenden eisernen Tiegel eingetragen. Sobald die anfangs etwas heftige Reaktion beendet ist, wird der Tiegel ins Feuer gestellt, 60 g Fluß (aus 14 T. kalz. Soda, 8 T. kalz. Borax und 2 T. Weinstein) zugegeben, bis zum ruhigen Fließen geschmolzen, die Schmelze in einen angewärmten

eisernen Einguß entleert und der entschlackte Bleikönig abgetrieben. Diese schnell auszuführende Methode gibt gute Resultate.

Fig. 46.

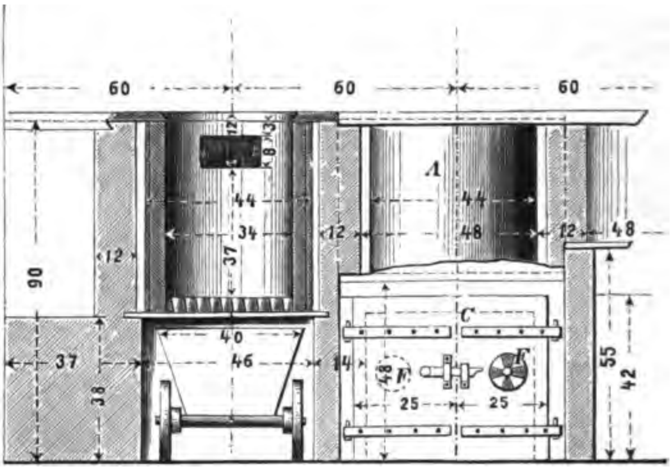


Fig. 47.

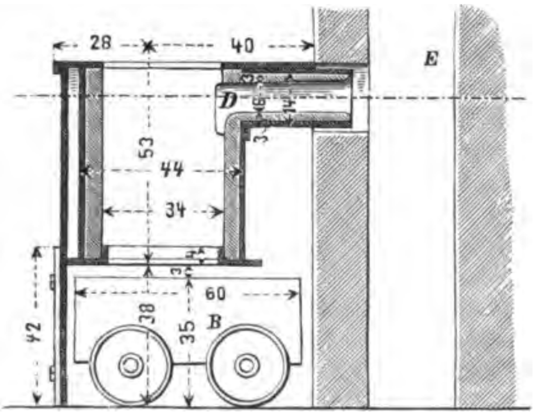


Fig. 46 u. 47. Windöfen aus dem Probierlaboratorium der Kgl. Bergakademie zu Berlin.

Fig. 48 u. 49.

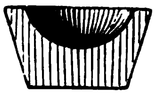


Beim Probieren sehr reicher Erze geht eine nennenswerte Menge Silber in die Schlacke. Um dieses zu gewinnen, entleert man den Tiegelinhalt in einen angewärmten eisernen Einguß (Fig. 48 u. 49), sammelt die Schlacke und verschmilzt sie in demselben Tiegel mit Borax, Weinstein und Glätte. Bei ärmeren Probematerialien wird der Verlust durch Verschlackung nicht berücksichtigt.

II. Kupellation (das Abtreiben des Werkbleies).

Die Abscheidung des Silbers (zusammen mit etwa vorhandenem Gold) erfolgt aus dem durch die Ansiedeprobe oder die Tiegelprobe erhaltenen Werkblei durch ein oxydierendes Schmelzen auf der aus reiner Knochenasche (oder Surrogaten, Äscher etc.) hergestellten Kapelle (Fig. 50) im Muffelofen bei heller Rotglut. Hierbei saugt die poröse und feuerbeständige Kapelle das entstehende Bleioxyd allmählich in sich auf und schließlich bleibt ein sich nicht mehr verkleinerndes, glänzendes Metallkorn, das Silber, auf der Kapelle zurück.

Fig. 50.



Dies Verfahren ist sehr alt und bewährt; seine korrekte Ausführung erfordert viel praktische Erfahrung.

Zur Herstellung der Kapellen (Erzkapellen) dient am besten durch Zerstampfen und Sieben aus weißgebrannten Schafs- oder Pferdeknochen gewonnenes Knochenmehl, etwa so fein wie grobes Weizenmehl. Nach dem Durchfeuchten mit wenig Wasser (in dem 2 Proz. Pottasche gelöst ist) formt man hieraus mittels „Mönch und Nonne“, der aus Messing hergestellten Kapellenform, die zunächst sehr zerbrechlichen Kapellen, welche man auf Wandbrettern im Ofenraume aufstapelt und vollkommen lufttrocken werden läßt. Sie werden erst nach Monaten in Gebrauch genommen.

Zur maschinellen Herstellung bedient man sich eines Balanciers, siehe Muspratt-Stohmanns Chemie, 4. Aufl., Bd. III, S. 1721.

Die gewöhnliche „Erzkapelle“ faßt 15—20 g Blei und kann das daraus entstehende Bleioxyd aufsaugen, größere Kapellen werden nur vereinzelt benutzt, z. B. für armes Werkblei.

Ausführung der Probe. Vor Beginn des Abtreibens werden die Kapellen in der Muffel ganz allmählich ausgeglüht (abgeätmet), um Feuchtigkeit und Kohlensäure vollständig daraus zu entfernen. Man stellt sie vor dem Anheizen in einer oder mehreren Reihen hinten in der Muffel auf und läßt sie vor der Benutzung mindestens $^1/_4$ Stunde in heller Rotglut. Wenn man dies unterläßt, tritt späterhin ein Spritzen des auf den Kapellen eingeschmolzenen Bleies ein und sämtliche Proben sind dann zu verwerfen.

Man zieht die gut abgeätmeten Kapellen mit dem eisernen Haken auf dem ebenen (schwach nach vorn geneigten) Muffelboden nach vorn und bringt sie im vorderen Drittel der stark glühenden Muffel in eine Reihe nebeneinander. Für eine größere Zahl von Proben werden zwei oder mehrere Reihen von Kapellen so aufgestellt, daß die einzelnen Kapellen wechselständig stehen.

Die auf einem kleinen Buckelbleche liegenden, sorgfältig abgebürsteten und an Kanten und Ecken abgestumpften Bleikönige werden mit einer am Ende umgebogenen Kluft (Fig. 51) vorsichtig auf die leicht zu beschädigenden Kapellen gesetzt, von denen zuerst die vordere Reihe u. s. f. beschickt wird.

In die Muffelmündung legt man eine flache, ausgeglühte Holzkohle oder ein Stück Retortengraphit, schließt die Muffel und läßt das Blei einschmelzen, wobei es sich zunächst mit einer dunklen Krätzhaut überzieht.

Wenn diese verschwunden, das mit konvexer Oberfläche eingeschmolzene Blei stark raucht (Antreiben des Bleies), wird die Muffel ganz oder teilweise geöffnet und es beginnt das eigentliche Abtreiben.

Fig. 51.

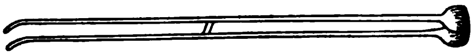


Fig. 52.



Die Oxydation geht jetzt schnell vor sich. Allmählich bilden sich auf der Bleioberfläche Pünktchen flüssiger Glätte (Glätt-Augen, -Perlen oder -Tränen), die sich hin und her bewegen und von der porösen Kapelle aufgesogen werden. Bei nicht zu hoher Temperatur wirbelt der Bleirauch und es bildet sich nach und nach am inneren Rande der Kapellen etwas krystallinische, dunkelrot erscheinende Federglätte (kalt zitronengelb). Gleichzeitig vereinigen sich die von der konvexen Bleioberfläche heruntersinkenden Glättaugen zu einem das Blei ringförmig umgebenden Glätterande von mäßiger Breite.

Gewöhnlich ist die Temperatur in der Muffel von vornherein zu hoch, was man an dem geraden Aufsteigen des Bleirauches und dem Ausbleiben des Glätterandes erkennt. In diesem Falle kühlt man die Proben durch schnelles Einsetzen einer größeren Zahl von Probiergefäßen (Röstscherben, Bleischerben) hinter die Kapellen ab oder man führt das Kühleisen (Fig. 52) dicht über den Kapellen langsam hin und her. Man hört auf mit Kühlen, wenn sich der Glätterand resp. Federglätte bildet. Letztere tritt gewöhnlich nur beim Abtreiben reiner, namentlich kupferfreier Werkbleie auf.

Ist die Temperatur zu niedrig, schleicht der Bleirauch über den ziemlich dunkel aussehenden Kapellen durch die Muffel, so muß flott geschürt werden, weil sonst leicht ein „Einfrieren", Erstarren der Proben, eintreten kann. Derartige erfrorene Proben werden verworfen.

Im Verlaufe des Abtreibens werden die Glättaugen allmählich größer und die immer silberreicher werdende Bleilegierung strengflüssiger. Durch die ununterbrochen in die Muffel eindringende kalte

Luft wird aber die Temperatur erniedrigt, weshalb man schürt, die Kapellen weiter nach hinten in den heißeren Teil der Muffel schiebt und die Muffelöffnung teilweise schließt. Zuletzt verschwinden die Glättaugen auf dem immer kleiner gewordenen Metallkönige, schleierähnliche und in Regenbogenfarben spielende Oxydhäutchen (nur auf größeren Körnern erkennbar) zeigen sich kurze Zeit und dann plötzlich wird das Korn vollkommen blank, es „blickt“ und leuchtet vor dem Erstarren noch einmal auf.

Kapellen mit winzigen Silberkörnern (im Gewichte von einigen mg) können sofort aus dem Ofen genommen werden; solche mit größeren Silberkörnern zieht man allmählich nach vorn, damit das Silber langsam erstarrt. Andernfalls tritt leicht das gewöhnlich mit Silberverlust verbundene „Spratzen“ des Korns ein, wobei der von dem flüssigen Silber absorbierte Sauerstoff die schon erstarrte Oberfläche des Korns durchbricht und plötzlich entweicht.

Solche „gespratzte“ Körner sind deshalb meist leichter als die übrigen und werden bei der Berechnung des Gehaltes nicht berücksichtigt. Durch Bedecken der betr. Kapellen mit umgekehrt aufgesetzten Kapellen erreicht man langsame Abkühlung, auch wenn man sie sofort aus dem Ofen nimmt.

Die kugelförmigen kleineren und die halbkugelförmigen größeren Körner werden mit der federnden Kornzange herausgestochen, seitlich gedrückt, zur Entfernung der anhaftenden Kapellenmasse mit der harten Kornbürste auf der Unterseite gut abgebürstet und auf ein Bleiblech (Bleiplatte von der Größe einer Spielkarte, mit vielen kleinen Vertiefungen) gelegt.

Körnchen von regelrecht verlaufenen Proben sind oben glänzend weiß, unten matt silberweiß. Hatte das Blicken bei zu niedriger Temperatur (in Glätte) stattgefunden, so erscheinen die betr. Körner oberflächlich matt und gelblich durch ein Glättehäutchen und besitzen dann häufig einen Bleisack, d. h. die unterste Partie des Kornes ist stark bleihaltig und sieht bläulich-weiß aus. Solche (zu schweren) Körner werden verworfen.

Die Körner bestehen niemals aus vollkommen reinem Silber; sie enthalten 0,2—0,3 Proz. Blei, auch Spuren von Kupfer und Wismut. Durch diesen Rückhalt wird der unvermeidliche Silberverlust bei der Probe zum Teil ausgeglichen.

In dem Probematerial enthaltenes Gold (auch Platin) hat sich an dem Silberkorn quantitativ angesammelt und wird daraus bestimmt (siehe Gold S. 151).

Das Auswägen der Körner geschieht auf der empfindlichen Kornwage (S. 114) oder auf einer chemischen Wage auf 0,1, besser 0,05 mg

genau. Hatte man mit Probiergewichten (Zentner) eingewogen, dann wägt man auch nach Pfunden, Pfundteilen bezw. Bruchteilen von letzteren aus.

Körner aus silberhaltigen Bleierzen pflegen sehr gut im Gewicht übereinzustimmen, solche aus eigentlichen Silbererzen (besonders denen mit gediegenem Silber, Silberglanz oder Hornsilber) zeigen wegen der ungleichmäßigen Verteilung des Silbers in dem Probematerial oft erhebliche Abweichungen. In diesem Falle hat man vielfach eingewogen und nimmt das arithmetische Mittel. Silberverluste[1]) entstehen in geringem Maße beim Ansieden und bei der Tiegelschmelzung durch Verschlacken von Silber; weit erheblicher sind die Verluste beim Abtreiben. Hierbei wird Silberoxyd mit der Glätte in die Kapellenmasse geführt (Kapellenzug oder Kapellenraub, besonders hoch bei sehr porösen Kapellen), außerdem verdampft etwas Silber zusammen mit Blei.

Abgeblickte Proben werden bald nach dem Blicken aus dem Ofen genommen, weil sonst Silberverflüchtigung stattfindet.

In Gasmuffelöfen, deren Muffeln keine seitlichen Durchbrechungen besitzen (im Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg ausschließlich in Anwendung) erleiden die Proben die geringsten Verluste, hauptsächlich wegen der bei solchen Öfen genau regulierbaren Temperaturen.

Wird bei reichen Erzen etc. große Genauigkeit der Probe gefordert, so verschmilzt man die zerkleinerten Kapellen reduzierend auf Werkblei (siehe Goldproben S. 151), treibt ab und erhält dann den größten Teil des in die Kapelle gegangenen Edelmetalls in Form eines wägbaren Körnchens.

In unreinen Silberniederschlägen (unr. AgCl, AgJ oder Ag_2S), wie man sie aus den bei der Extraktion von armen Erzen, Kiesabbränden etc. gewonnenen Laugen erhält, bestimmt man das Silber am besten durch Ansieden mit wenig Blei und Abtreiben des Werkbleies (siehe kombinierte nasse und trockene Proben für Erze etc.).

Man wickelt in das scharf getrocknete Filter einige g Probierblei und taucht das kleine Paket in schon auf dem Ansiedescherben eingeschmolzenem Blei unter (amerikanisches Verfahren von C. Whitehead u. Titus Ulke).

Kombinierte Blei- und Silberprobe. In Glätte, Abstrich, Herd und anderen oxydischen Produkten bestimmt man den Silbergehalt durch reduzierendes Schmelzen auf Blei (siehe Bleiproben S. 250 ff.) und Abtreiben des Bleikönigs. Ebenso verfährt man mit Bleikönigen, welche

[1]) H. Rössler, Untersuchungen über den Grad der Genauigkeit bei Silberproben. Zsch. angew. Chem. 1888, 20.

aus Bleiglanz durch die Pottaschenprobe (Bleiproben S. 252) erschmolzen wurden.

Die quantitative Lötrohrprobe nach Plattner[1]) ist für Erzsucher (Prospektoren) von besonderer Wichtigkeit; sie gibt bei Anwendung sehr kleiner Substanzmengen (0,1 g) entsprechend genaue Resultate, große Übung vorausgesetzt.

Kombinierte nasse und trockene Silberprobe für Erze (auch goldhaltige, möglichst bleifreie Erze). Sehr edelmetallarme Pyrite, Blenden, Arsenkiese etc. werden in Mengen bis zu 500 g in der Muffel auf Röstscherben oder Chamotteröstkästen als feines Pulver in dünner Schicht ausgebreitet geröstet; auch aus Schwarzblech hergestellte, mit Rötel ausgestrichene Kästen sind hierzu brauchbar. Dem erkalteten Röstgute mischt man $^1/_3$ seines Volumens Holzkohlenpulver ein, wiederholt die Röstung und dasselbe nochmals, um Schwefel und Arsen auch aus den bei der Röstung entstandenen Sulfaten und Arsenaten möglichst vollständig auszutreiben. Das darauf sehr fein zerriebene Material wird in einer starken 2 Literflasche (mit Glasstopfen) mit $1^1/_2$ Litern einer mit Chlor gesättigten konzentrierten Kochsalzlösung übergossen, 10 ccm Brom zugegeben und die Flasche während einiger Tage häufig geschüttelt. Riecht der Inhalt nach 24 Stunden nicht mehr stark, so macht man einen neuen Bromzusatz und schüttelt wiederholt. Schließlich hebert man die Lauge ab, dekantiert mehrfach mit heißer, konzentrierter Salmiaklösung, kocht aus den vereinigten Laugen das freie Chlor und Brom in einer Schale fort, setzt 100 ccm Salzsäure und 100 ccm gesättigte wäßrige schweflige Säure zu, kocht letztere fort, trägt allmählich 25 ccm kaltgesättigte Schwefelnatriumlösung (Na_2S) ein, kocht nochmals $^1/_4$ Stunde und filtriert. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, das Filter im Porzellantiegel verascht, Substanz und Asche im Ansiedescherben mit 20—50 g Probierblei gemischt und damit verschlackt, das Werkblei abgetrieben. Die Scheidung von Gold und Silber in dem erhaltenen Korn erfolgt nach S. 151, Goldproben.

Kiesabbrände von Pyriten und Arsenkiesen werden zweimal mit eingemischter Kohle geröstet und wie oben behandelt.

Ballings maßanalytische Silberprobe für reine Bleiglanze. Diese Probe läßt sich ohne Muffelofen ausführen, eignet sich aber nur für reinere und eisenarme Bleiglanze.

2—3 g des feingeriebenen Erzes werden in einem Porzellantiegel mit dem 4-fachen Gewichte eines Flusses aus gleichen Teilen Soda und Salpeter (beide chlorfrei!) gemischt, der Tiegel bedeckt und bis zum

---

[1]) Plattners Probierkunst mit dem Lötrohre, 6. Aufl. Bearbeitet von Prof. Dr. Friedr. Kolbeck. Leipzig 1897, J. A. Barth.

vollständigen Schmelzen des Inhalts über einem Bunsenbrenner allmählich erhitzt; schließlich rührt man die geschmolzene Masse mit einem angewärmten Glasstabe gut um. Die erkaltete Schmelze im Tiegel wird in einer halbkugelförmigen Porzellanschale mit kochendem destilliertem Wasser übergossen. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Ungelöste (hauptsächlich Bleioxyd) auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Darauf spritzt man den Filterinhalt in die schon benutzte Porzellanschale, wäscht das Filter mit kochender, stark verdünnter Salpetersäure aus, filtriert in die Schale, gibt 20 ccm Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) hinzu, dampft zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit Wasser und etwas Salpetersäure auf, filtriert, setzt (wenn nötig) etwas Ferrisulfatlösung zu dem erkalteten Filtrat und titriert mit einer Rhodanammoniumlösung, von der 1 ccm etwa 1 mg Silber entspricht (siehe Volhards Methode, S. 139). Der beim Zusatz von Ferrisulfat- oder Eisenalaunlösung entstehende weiße Niederschlag von Bleisulfat stört das Erkennen der Endreaktion nicht. Erforderliche Zeit ca. 3 Stunden.

Vollständige Analysen von eigentlichen Silbererzen (Giltigerzen, Silberglanz, Antimonsilber, Stephanit, Polybasit, Fahlerzen etc.) werden nicht für technische Zwecke ausgeführt. Soll nur der Silbergehalt analytisch ermittelt werden, dann löst man das Erzpulver (1 g) in Salpetersäure und Weinsäure (10 ccm HNO_3 + 2 g Weinsäure) und fällt das Silber durch Salzsäure oder, wenn das Erz darin nicht löslich, erhitzt man es (ca. 1 g) im Kugelrohr aus schwer schmelzbarem Glase im Chlorstrome[1]), reduziert die in der Kugel zurückgebliebenen Chlormetalle durch Erhitzen der Kugel im Wasserstoffstrome, löst die Metalle in schwacher Salpetersäure und fällt das Silber aus der stark verdünnten salpetersauren Lösung mit Salzsäure. Man wäscht dann mit schwach salpetersaurem Wasser bis zum Verschwinden der HCl-Reaktion aus und trocknet im Luftbade.

Größere Mengen von Chlorsilber wägt man als solches. Man verascht das Filter im gewogenen Porzellantiegel, behandelt die Asche mit einigen Tropfen HNO_3, später mit einigen Tropfen HCl auf dem Wasserbade, dampft zur Trockne, bringt das auf Glanzpapier aufbewahrte Chlorsilber in den Tiegel, bedeckt denselben und erhitzt allmählich bis zum Schmelzen des Chlorsilbers (dunkle Rotglut). Wenige mg oder cg Chorsilber bringt man nach dem Trocknen mit dem Filter in einen gewogenen Roseschen Tiegel, verkohlt das Papier, legt den Deckel auf und reduziert das Chlorsilber durch 10 Minuten langes Glühen im

[1]) R. Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, S. 614 u. 626; Bd. II, S. 493.

Wasserstoff- oder Leuchtgasstrome. Nach dem Veraschen der Filterkohle wird das Silber als solches gewogen. (Porzellantiegel und Platintiegel läßt man 20—30 Minuten im Exsikkator stehen, ehe man sie auf die Wage bringt. Sie werden nie im glühenden oder sehr heißen Zustande in den Exsikkator gestellt.)

Elektrolytische Methoden[1]) zur Abscheidung des Silbers aus Lösungen von Erzen werden wenig angewendet.

B. Proben für Legierungen.

Von den Silberlegierungen werden die ärmeren durchweg auf trockenem Wege probiert; in den reicheren Legierungen bestimmt man sehr häufig den annähernden Gehalt durch eine trockene Probe, die man als „Vorprobe" für die darauf auf nassem Wege auszuführende genaue Bestimmung benutzt. Die Methoden zur Entnahme von Durchschnittsproben von Legierungen sind S. 107 u. f. besprochen.

Trockene Proben.

1. *Werkblei.* Bei der Verhüttung der Bleierze erhaltenes Werkblei wird, wenn wenig verunreinigt, in Mengen von 20—50 g direkt abgetrieben (siehe Kupellation S. 125). Stark verunreinigtes Werkblei wird vorher mit der gleichen bis doppelten Quantität Probierblei verschlackt. Reichblei wird direkt abgetrieben. Entsilbertes Blei (Weichblei, Armblei) wird in Quantitäten von 100 g und darüber durch Verschlacken konzentriert, der ca. 20 g wiegende König abgetrieben.

2. *Hartblei* (Antimonblei) und das silberreiche, stark antimon- und arsenhaltige mexikanische Peñolesblei wird zunächst mit dem doppelten Gewichte Probierblei verschlackt, konzentriert u. s. w.

3. *Silberhaltiges Wismut* wird direkt abgetrieben.

4. *Silberhaltiges Schwarzkupfer* und Garkupfer erfordert Ansieden mit dem 30-fachen Gewichte Probierblei, Konzentrieren u. s. w.

5. *Silberamalgam.* Nach Kerl (Metallurg. Probierkunst II. Aufl., S. 301) destilliert man aus sehr quecksilberreichem Amalgam das meiste Quecksilber aus einer Glasretorte (Kaliglas) ab, verschlackt den Rückstand mit dem 6—8-fachen Blei u. s. w.

Festes Amalgam wird auf einer Kapelle, die mit einer umgekehrten bedeckt ist, ganz allmählich während $1^1/_2$ Stunden in der Muffel bis zu

---

[1]) Kiliani, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1883, S. 400.

heller Rotglut erhitzt und darauf mit dem 6—8-fachen Gewicht Probierblei abgetrieben.

6. Zinkschaum (Blei, Zink, Silber) von der Entsilberung des Werkbleies durch Zink muß mit dem 16-fachen Gewicht Probierblei verschlackt werden. Nach L. Campredon[1]) behandelt man ihn zunächst auf nassem Wege, löst eine Durchschnittsprobe von 25 g in Salpetersäure und Weinsäure, fällt Silber (und viel Blei) durch Salzsäure, verschmilzt den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Zusatz von 20 g Glätte und dem nötigen Fluß (siehe Tiegelprobe S. 121ff.) im Tiegel auf Werkblei und treibt dieses ab.

7. Blicksilber (mit 95—96 Proz. Ag), Brandsilber (mit 97 bis 99,5 Proz. Ag) und Zementsilber werden nicht mehr auf trockenem, sondern nur noch auf nassem Wege probiert (siehe S. 134ff.).

8. Kupferhaltiges Silber und Münzlegierungen. Derartige Legierungen, auch die silberreichsten, wurden vor der Einführung der nassen Probe von Gay-Lussac ausschließlich auf trockenem Wege probiert, indem man eine genau abgewogene Menge davon (2 × 0,5 g) mit einer hinreichenden Menge Probierblei auf der aus reiner Knochenasche gefertigten „Münzkapelle“ in der Muffel des Münzproben- oder Feinprobenofens legierte und abtrieb.

Der unvermeidliche Silberverlust durch Kapellenzug ist für alle Silbergehalte durch sehr sorgfältige Bestimmungen der renommiertesten Münzprobierer seinerzeit ermittelt worden (siehe Korrektionstabelle in Kerls Probierbuch II. Aufl., S. 95) und wird dem Resultate der nach den Regeln der Kunst ausgeführten Probe hinzugerechnet, wodurch sich dann der wirkliche Feingehalt mit ziemlicher Genauigkeit ergibt.

Vorprobe. Da der Bleizusatz (die Bleischweren) von dem Gehalte der Legierung an Kupfer und sonstigen unedlen Metallen abhängig ist, stellt man zunächst den annähernden Feingehalt der Legierung durch eine Strichprobe auf dem Probierstein oder durch Abtreiben von 0,1 bis 0,2 g mit dem 18-fachen Gewicht Probierblei fest.

Auf dem Probiersteine (schwarzer Kieselschiefer, Basalt) bringt man neben den durch Abreiben der Legierung gemachten Streifen solche mit Probiernadeln (Streichnadeln) von bekanntem Feingehalte (der nach „Lötigkeit“ oder nach Tausendteilen aufgestempelt ist) an und vergleicht die Färbungen, bis eine annähernde Übereinstimmung mit dem Striche einer der Nadeln gefunden ist. Früher gab man den Feingehalt in Silberlegierungen nach „Lötigkeit“ an. Vom Feinsilber enthält die

[1]) L. Campredon, Guide pratique du Chimiste Métallurgiste et de l'Essayeur, Paris, Baudry & Cie., 1898.

„**Mark**" (zu 16 Lot) gerade 16 Lot Silber, 16-lötig heißt also ebensoviel wie Feinsilber.

12-lötiges Silber, die gewöhnlich zu Löffeln, Uhrkapseln etc. verarbeitete Legierung, enthält demnach $^{12}/_{16}$ Silber = $^{3}/_{4}$ seines Gewichts, 75 Proz. oder, nach der jetzt üblichen und gesetzlich vorgeschriebenen Bezeichnung: 750 Tausendteile Silber.

Durch die Anwesenheit von Zink in der Silberkupferlegierung wird die Strichprobe stark beeinflußt, die Schätzung fällt zu hoch aus.

Den „Strich" benutzt man auch nach Rössler, um festzustellen, ob eine zu untersuchende Legierung überhaupt Silber enthält. Man bringt auf das auf dem Probiersteine Abgeriebene einige Tropfen reine und starke Salpetersäure, und wenn der Strich ohne weißliche Trübung verschwunden, einen Tropfen Salzsäure, der käsiges Chlorsilber ausfällt, oder doch wenigstens eine Trübung (Opalisieren) hervorbringt. Blei kann auch eine Trübung verursachen, dieselbe verschwindet jedoch beim Zusatze von etwas Wasser. Siehe auch: Unterscheidung des Silbers von silberähnlichen Legierungen S. 145. Silberarme Legierungen ($^{400}/_{1000}$ und darunter) werden mit dem 18—20-fachen Gewichte Probierblei, 18—20 Bleischweren (in den Münzlaboratorien in Stücken, Kugeln oder Halbkugeln vorrätig gehalten) abgetrieben, Legierungen von annähernd $^{600}/_{1000}$ Teilen mit 16, 700 Tl. mit 12, 800 mit 10, 900 mit 8 und 950 Tl. und darüber Feingehalt mit 4 Bleischweren.

Hauptprobe. In den Münzlaboratorien werden die Proben in Muffeln ohne seitliche Durchbrechungen ausgeführt, weil in diesen die Silberverflüchtigung geringer ist. Man benutzt (wegen der besseren Temperaturregulierung) mit Vorliebe Gasöfen, z. B. den „Genfer Gasmuffelofen", Figur 38, S. 118.

2 bis 4 gut abgeätmete, kleine Münzkapellen werden nach vorn gezogen, die Bleischweren aufgesetzt, der Ofen geschlossen, und wenn das Blei angetrieben ist, die in wenig Briefpapier oder Probierbleifolie zu einem „Skarnitzel" eingewickelte Legierung (gewöhnlich 0,5 g, bei Feingehalten über $^{800}/_{1000}$ auch wohl 1 g) mit der Kluft eingetragen und die Muffel wieder geschlossen.

Nachdem in etwa 2 Minuten die Legierung von Blei mit Silberkupfer entstanden und die Papierasche verschwunden ist, wird geöffnet und abgetrieben (siehe S. 125). Anfangs kühlt man mit dem Kühleisen (Fig. 52 S. 126) oder durch ein T-förmiges Stück Gußeisen, welches man in die Nähe der betreffenden Kapellen schiebt. Allmählich bildet sich ein Glättrand, seltener Federglätte. Schließlich erscheinen die Glättaugen ziemlich groß, dann treten die Regenbogenfarben auf und das Korn blickt. Die abgeblickten Proben werden zur langsamen Abkühlung und Vermeidung des Spratzens allmählich nach vorn gezogen und bald

nach dem Erstarren (Einsinken der Oberfläche) herausgenommen. Darauf erfolgt das Ausstechen der Körner mit der Kornzange, seitliches Drücken, Abbürsten der Unterseite mit der Kornbürste, Auflegen auf eine schwarze Holzplatte mit Vertiefungen und Auswägen auf der Kornwage. Ober- und Unterprobe zeigen Gewichtsdifferenzen bis zu 3 Tausendteilen bei Feingehalten zwischen 980 und 725 Tausendteilen, zwischen 400 und 200 Tausendteilen erheblich größere.

Ergab die mit $2 \times 0,5$ g Legierung ausgeführte Probe z. B. das Durchschnittsgewicht von 350 mg = 700 Tausendteile, so wäre nach der oben erwähnten Korrektionstabelle der franz. Münz- und Medaillenkommission der zuzurechnende Verlust = 4,75 Tausendteile, der wirkliche Gehalt der Legierung daher 704,75 Tausendteile.

Diese Feinprobe wird jetzt allgemein nur noch als „Vorprobe" für die viel genauere maßanalytische Bestimmung nach dem Verfahren von Gay-Lussac (siehe dieses S. 135 u. f.) ausgeführt. Für arme und stark verunreinigte Silberlegierungen des Handels dient sie auch jetzt noch vereinzelt als definitive Probe.

Nasse Proben für Silberlegierungen.

Von den nassen Proben sind die Chlornatriummethode von Gay-Lussac[1]) und die Rhodanammoniummethode von Volhard[2]) fast ausschließlich in Anwendung.

Die weniger schnell auszuführende gewichtsanalytische Abscheidung des Chlorsilbers findet in der Praxis, wenn es sich nur um die Feststellung des Silbergehaltes handelt, nur ganz vereinzelt statt, z. B. (nach Kerl) in ostindischen Münzen, wo man wegen der vorherrschenden hohen Temperatur und der dadurch verursachten Eindunstung der Normallösungen diese nicht auf konstantem Wirkungswerte erhalten kann.

Elektrolytische Abscheidungsmethoden haben sich bisher nicht eingeführt, weil sie keine besonderen Vorzüge besitzen.

---

[1]) Vollständiger Unterricht über das Verfahren Gay-Lussacs, Silber auf nassem Wege zu probieren, bearbeitet von J. Liebig. Braunschweig 1833.

Die Silberprobiermethode, chemisch untersucht von G. J. Mulder, aus dem Holländischen übersetzt von Dr. Grimm. Leipzig 1859.

[2]) Die Silbertitrierung mit Rhodanammonium u. s. w. Leipzig 1878. Vorher in der Berg- und Hüttenm. Ztg. 1875, S. 83; 1876, S. 333 (Lindemann). Journ. f. pr. Chem. [2] 15, 191.

(L. Campredon bezeichnet diese Methode in seinem „Guide Pratique du Chimiste Métallurgiste et de l'Essayeur" als Methode Charpentier, der die „Grundzüge" des Verfahrens schon 1871 in den Comptes rendus de l'Académie des Sciences publiziert habe.)

I. Gay-Lussacs Chlornatriummethode[1]).

Diese Methode ist in allen Laboratorien der Münzstätten in Anwendung. Nach ihr wird das Silber aus der salpetersauren Auflösung der Legierung, welche etwas über 1000 mg reines Silber enthalten soll, zunächst mit einer nicht ganz hinreichenden Menge starker, reiner Chlornatriumlösung (100 ccm „Normalkochsalzlösung") in der Kälte als Chlorsilber gefällt, die Flüssigkeit durch Schütteln geklärt und das nun noch in Lösung befindliche Silber durch aufeinander folgende Zusätze von je 1 ccm einer 10-fach schwächeren Kochsalzlösung („Zehntel-Normalkochsalzlösung") und jedesmal wiederholtes Klarschütteln zur vollständigen Ausfällung gebracht.

Ausführung der Methode. Die notwendigen Lösungen sind:

1. Normalkochsalzlösung. Sie wird hergestellt durch Auflösen von je 5,4202 g chemisch reinem Chlornatrium oder ganz farblos-durchsichtigem Krystallsteinsalz mit destilliertem Wasser von 15° C. zu je 1 Liter und Zusatz von 1 bis 2 ccm Wasser.

(Bei größerem Bedarf stellt man sich 50 Liter [1 Ballon] auf einmal her und geht dabei von einer reinen, kaltgesättigten Kochsalzlösung aus, von der 100 ccm zwischen 10 und 20° C. 31,84 g Na Cl enthalten. Man befreit eine Auflösung des gewöhnlichen Kochsalzes von Gips und Chlormagnesium durch Behandlung mit Chlorbaryum und kohlensaurem Natron, filtriert, kocht ein und krystallisiert das erhaltene Salz nochmals um.)

100 ccm dieser Lösung sollen nicht ganz 1000 mg Silber ausfällen können, damit das Fertigtitrieren mit Zehntelkochsalzlösung vorgenommen werden kann.

Man bringt 5—10 Liter der so hergestellten Normallösung in eine unten seitlich tubulierte Flasche (nach Sire), die auf einem soliden Holzbocke steht und von der aus man die von Stas angegebene, genau 100 ccm fassende Pipette (Vereinfachung der Pipette von Gay-Lussac) mittels eines Gummischlauches füllt (Fig. 53).

2. Zehntelkochsalzlösung, durch Verdünnen von 100 ccm der Normallösung zu 1 Liter hergestellt.

3. Zehntelsilberlösung, erhalten durch Auflösen von 1 g chemisch reinem Silber in 6 ccm reiner Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) und Verdünnen zu 1 Liter.

Beide Zehntellösungen werden in Flaschen mit Glasstopfen aufbewahrt.

---

[1]) Eine sehr ausführliche Beschreibung des Verfahrens findet sich in Kerl, Metallurgische Probierkunst, 2. Aufl., S. 335 u. f.

Der Silbergehalt der zu untersuchenden Legierung muß annähernd bekannt, durch eine Vorprobe auf trockenem Wege (siehe Münzprobe S. 132) oder durch Titration nach der Volhardschen Methode (S. 139) vorher ermittelt worden sein.

In den in den Münzen selbst hergestellten Legierungen (aus Silber von genau bestimmtem Feingehalte und reinem Kupfer) kennt man bereits den Feingehalt der Legierung und kontrolliert ihn nur durch die Chlornatriummethode.

Zuerst stellt man den Titer oder Wirkungswert der Normalkochsalzlösung, die möglichst genau 15° C. besitzen soll, mittels einer salpetersauren Auflösung von 1 g chemisch reinem Silber fest. Vollkommen reines Silber (Probesilber) kann man von der „Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M." beziehen, auch nach dem Verfahren von J. S. Stas (Zsch. anal. Ch. 1867, 425) durch Reduktion des Metalls aus ammoniakalischer Lösung, durch schwefligsaures Ammon oder durch ammoniakalische Kupferoxydullösung u. s. w. selbst herstellen.

Die Silberschnitzel werden in einer starkwandigen, numerierten „Schüttelflasche" von 200 ccm Inhalt, deren Wölbung scharf im rechten Winkel abgesetzt ist, mit 6 ccm reiner HNO_3 von 1,2 spez. Gew. unter allmählichem Erhitzen im Wasserbade gelöst, zur Austreibung der salpetrigen Säure noch $^1/_4$ Stunde darin gelassen, dann herausgenommen. Nachdem man die Säuredämpfe mit einer gebogenen Glasröhre aus der erkalteten Flasche geblasen, stellt man diese in einer Blechhülse genau unter die mit Normalkochsalzlösung gefüllte und durch den oben aufgelegten Zeigefinger verschlossene Pipette (Pipette nach Stas, Fig. 53), läßt deren Inhalt in die Flasche fließen, die man mit dem gleichfalls numerierten, gut eingeschliffenen Glasstopfen verschließt, und schüttelt jetzt die Flasche 5 Minuten lang derart, daß der Inhalt heftig gegen die Wölbung der Flasche geschleudert wird. Man umfaßt dabei die Blechhülse und drückt den Zeigefinger auf den Stopfen.

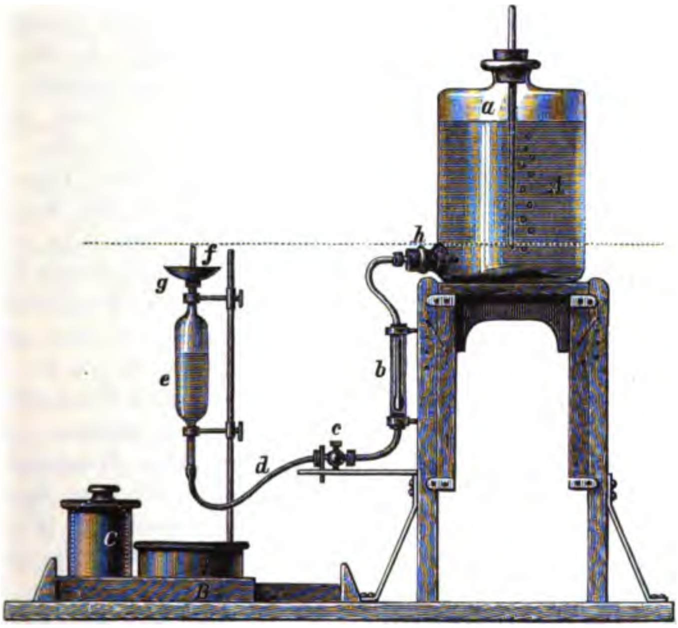
Das gut zusammengeballte Chlorsilber setzt sich schnell zu Boden; noch an der Wandung und am Stopfen Haftendes wird durch Neigen und Drehen der Flasche heruntergespült. In die vollkommen geklärte Flüssigkeit läßt man nach 1—2 Minuten 1 ccm Zehntelnormalkochsalzlösung aus einer Pipette derart einfließen, daß die Pipettenspitze innen am Flaschenhalse anliegt, und spült mit einigen Tropfen Wasser nach. Wenn noch Silber in Lösung ist, sieht man in der gegen das Licht gehaltenen Flasche obenauf eine milchige Trübung, die sich beim gelinden Umschwenken durch die ganze Flüssigkeit verbreitet.

Man markiert den verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Kochsalzlösung durch einen Kreidestrich an der mit der Flasche gleichnumerierten Abteilung

der kleinen Wandtafel, schüttelt klar, setzt wieder 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Na Cl-Lösung zu u. s. f., bis nach erneutem Zusatze keine Trübung mehr erfolgt. Der letzte, überschüssige ccm wird nicht markiert, der vorletzte nur halb gerechnet und der betreffende Strich durchkreuzt.

Gab z. B. der dritte Zusatz keine Trübung mehr, dann war der Verbrauch an Kochsalzlösung zur vollständigen Ausfällung von 1000 mg Silber = 100 ccm N.-Na Cl (= 1000 ccm $^1/_{10}$ N.-Na Cl) + 1,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Na Cl, zusammen 1001,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Na Cl-Lösung (Titer der Lösung).

Fig. 53.



Wenn eine Legierung nach der als Vorprobe ausgeführten trockenen Probe (Münzprobe) unter Hinzurechnung des Kapellenzuges einen Feingehalt von 734 Tausendteilen (millièmes) besitzt, so ergibt sich die Einwage für die nasse Probe aus folgender Proportion:

734 mg Ag sind in 1000 mg der Legierung,
1000 - - - - x - - -

$$x = \frac{1000 \times 1000}{734} = 1362 \text{ mg}.$$

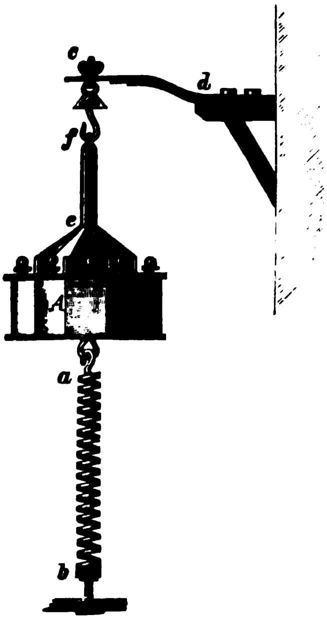
Man wägt 1363 mg ein, löst in 10—12 ccm chlorfreier Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) und behandelt die Lösung genau, wie beschrieben.

Der vierte ccm gebe keine Trübung mehr, der Verbrauch ist also 1000 + 2,5 1002,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Na Cl. Da 1 g Silber 1001,5 ccm erfordert, enthält die Einwage (1363 mg) also 1001 mg Silber, entsprechend einem Feingehalte von 734 Tausendteilen.

Anmerkungen.

1. Apparat. Die sehr einfache und billige Pipette nach Stas ist ein vollkommener Ersatz für die Original-Gay-Lussac-Pipette mit Hähnen und Verschraubungen aus Feinsilber. Man schützt die Pipette gegen Staub und reinigt sie mit starker Natronlauge, wenn einzelne Tropfen der Normallösung beim Ausfließen an der Wandung haften bleiben sollten ($^1/_{10}$ ccm der Normallösung = 1 mg Ag!). In den Münzlaboratorien benutzt man zum gleichzeitigen Einstellen mehrerer Flaschen in das kupferne Wasserbad einen besonderen Träger, zum gleichzeitigen Klarschütteln von 10—12 Proben einen mit 2 Handgriffen versehenen Schüttelapparat, der an einem federnden Wandarme angehängt und durch eine Spiralfeder am Boden befestigt ist (Fig. 54).

Fig. 54.



Hierbei müssen die einzelnen Flaschen durch Holzkeile in den betreffenden Fächern festgeklemmt und die Glasstöpsel fest eingedreht werden.

2. Einfluß fremder Metalle etc.

Beim Auflösen der Legierung zurückbleibende schwarze Flocken können aus Gold, Platin, Kohlenstoff oder Schwefelsilber bestehen. Letzteres geht durch fortgesetztes Erwärmen und Zusatz von 1—2 ccm starker HNO_3 in Lösung. Eine Trübung durch Antimon wird durch Weinsäure beseitigt, die man auch bei Gegenwart von Wismut zusetzt. Queksilberhaltige Legierungen werden nach Debray in einem kleinen Graphittiegel in der Muffel allmählich bis zum Schmelzen erhitzt, der König in HNO_3 gelöst u. s. w.

Blei und Zinn erfordern nach Kerl Auflösen des Probematerials in Schwefelsäure statt in Salpetersäure; Spuren von Blei stören in der salpetersauren Lösung nicht.

3. Verhalten des Chlorsilbers.

Aus bekanntem Grunde darf der Chlorsilberniederschlag nicht der längeren Einwirkung des Lichtes ausgesetzt werden.

Nach Mulders Untersuchungen ist Chlorsilber in der bei der Titration entstehenden Natriumnitratlösung etwas löslich, so daß bei der Ausfällung des Silbers mit der berechneten Menge Chlornatrium etwa 0,5 mg Silber als Chlorsilber in Lösung bleiben (Mulders neutraler Punkt), also 0,5 ccm $^1/_{10}$ N.-NaCl-Lösung zuviel verbraucht werden, wenn davon bis zum vollständigen Verschwinden der Trübung zugesetzt wird. Der hierin liegende Fehler ist jedoch ohne Einfluß auf das Proberesultat, weil er in gleichem Maße bei der Titerstellung mit reinem Silber und der Titration der Legierungslösung auftritt.

4. Genauigkeit der Probe.

Gewöhnlich wird der Feingehalt nur nach ganzen Tausendteilen angegeben; sehr geübte Probierer können indessen die zuletzt auftretende Trübung bis $\pm$ 0,1 mg schätzen, arbeiten auch wohl mit kleineren Zusätzen als je 1 ccm $^1/_{10}$ N.-NaCl-Lösung.

II. Volhards Rhodanammoniummethode.

Dieses an Genauigkeit der Gay-Lussac-Methode ebenbürtige Verfahren beruht auf der Fällbarkeit des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch eine Lösung von Rhodanammonium, $(NH_4)CNS$, oder Rhodankalium, $KCNS$, bei Gegenwart von Ferrisulfat als Indikator für das Reaktionsende.

Das käsige, wenig lichtempfindliche Rhodansilber ist in verdünnter und kalter Salpetersäure unlöslich; der geringste Überschuß des Fällungsmittels (Rhodanammonium) gibt sich durch bleibende Rotfärbung von Eisenrhodanid zu erkennen. In chemischen Laboratorien wird diese Methode mit Vorliebe ausgeführt, weil sie keinen besonderen Apparat verlangt.

Ausführung der Probe[1]. Notwendige Lösungen.

1. Rhodanammoniumlösung. Das Salz ist chemisch rein zu beziehen und geeigneter als Rhodankalium, welches häufig Chlor enthält. 7,5—8 g werden zu 1 Liter gelöst. Man bestimmt den Titer der Lösung durch Titration von 50 ccm der Silberlösung (2), in einem Becherglase

[1] R. Fresenius, Quant. chem. Analyse, 2. Aufl., Bd. II, S, 465 u. f.

mit 100—200 ccm Wasser verdünnt, nach Zusatz von 5 ccm kaltgesättigter Eisenalaunlösung (chlorfrei!) bis zur bleibenden, schwach bräunlichroten Färbung und verdünnt dann so weit, daß 1 ccm genau 0,010 g Silber ausfällt, was durch einige Titrationen kontrolliert wird.

Durch Verdünnen von 100 ccm dieser Lösung zu 1 Liter stellt man sich die Zehntel-Rhodanammoniumlösung (1 ccm = 0,001 g Ag) her, welche zur Beendigung der Titrationen benutzt wird. Der Titer dieser Lösungen ändert sich nicht.

2. Silberlösung. 10 g chemisch reines Silber (Probesilber, siehe S. 136) werden unter Vermeidung von Verlust durch Verspritzen in einem langhalsigen Kolben in 160 ccm reiner Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) gelöst, die salpetrige Säure vollkommen ausgetrieben und die Lösung nach dem Erkalten zu 1 Liter verdünnt. 1 ccm enthält dann genau 0,010 g Silber.

3. Eine kaltgesättigte und chlorfreie Lösung von Eisenalaun, von der 5 ccm bei allen Titrationen zugesetzt werden.

Dadurch etwa entstehende Gelblichfärbung der Lösung wird durch Zusatz von wenig farbloser HNO_3 beseitigt.

Von Legierungen löst man 0,5—1 g in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase mit 10—20 ccm HNO_3 (1,2 spez. Gew.) durch Erwärmen auf dem Sandbade auf und wartet, bis die Dämpfe von N_2O_3 und N_2O_4 verschwunden sind. Dann wird das Uhrglas und die Wandung des Glases mit destilliertem Wasser abgespült, 100—150 ccm Wasser und 5 ccm Eisenalaunlösung zugesetzt, ein Blatt weißes Papier untergelegt und wie bei der Titerstellung titriert.

Wenn gegen Ende der Titration die Eisenchloridfärbung beim flotten Umrühren nur langsam verschwindet, wird mit Zehntel-Rhodanlösung fertig titriert.

Die Volhardsche Methode gibt sehr gute Resultate. Bei ihrer Ausführung benutze man nur Meßkolben, Pipetten und Büretten, die auf ihre Richtigkeit besonders geprüft oder geeicht sind (siehe Bd. I, S. 39 u. f.).

Anmerkungen.

Die Lösungen werden kalt titriert; Salpetersäure stört nicht, wohl aber salpetrige Säure, die vorher fortgekocht wird.

Ein Goldgehalt der Probe (z. B. in Blicksilber, Brandsilber) gibt sich beim Auflösen in HNO_3 zu erkennen; das dunkelbraune oder schwarze Pulver wird durch Dekantieren mit heißem Wasser ausgewaschen, in einem Tiegelchen gesammelt, getrocknet, geglüht und gewogen (siehe Güldisch-Probe S. 165 f.).

Bei einem höheren Kupfergehalte der Legierung (über 70 Proz.) ist die Endreaktion schlecht zu erkennen. In diesem Falle setzt man zu

der stark gefärbten Lösung eine genau abgemessene Quantität der Silberlösung (oben 2) oder man wägt eine entsprechende Menge Feinsilber hinzu, so daß dann das Verhältnis Cu : Ag = 7 : 3 nicht überschritten wird.

Quecksilber muß durch vorhergehendes Glühen aus der Legierung entfernt werden.

Palladium läßt den Silbergehalt zu hoch finden.

Arsen, Antimon, Zinn, Zink, Kadmium, Blei und Wismut beeinträchtigen die Titration nicht, Kobalt und Nickel stören durch die Färbung ihrer salpetersauren Lösung in gleicher Weise wie ein hoher Kupfergehalt in der Legierung.

A. E. Knorr (Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, S. 814) empfiehlt als Feinsilberprobe eine Kombination der Methoden von Gay-Lussac und Volhard, Fällung der Hauptmenge des Silbers durch Kochsalzlösung und Titration des Restes mit Rhodanammonium.

III. Gewichtsanalytische Abscheidung des Silbers.

Die Ausfällung des Silbers als Chlorsilber ist schon S. 130 besprochen worden. Es sei hier ein gewichtsanalytisches Verfahren beschrieben, nach welchem das Silber (auch bei sehr geringen Gehalten) mit großer Schärfe als Jodsilber abgeschieden wird. Das von R. Benedikt und L. Gans (Chem.-Ztg. 1892, S. 4 und 12) angegebene Verfahren zur Bestimmung des Silbers in seinen Legierungen mit Blei wird von Hampe (Chem.-Ztg. 1894, No. 97) nach sorgfältiger Prüfung angelegentlich empfohlen.

Das Verfahren ist folgendes: „Man löst eine dem Silbergehalte des Bleies angemessene Menge (10 g bis einige hundert g) der Legierung in verdünnter chlorfreier Salpetersäure bezw. unter Zusatz von Weinsäure, wenn die Legierung Antimon enthält. Die Menge der Salpetersäure ist am besten so berechnet, daß ungefähr 10 ccm im Überschusse sind. Die stark (auf 300 ccm bis einige Liter) verdünnte, klare, event. filtrierte Lösung wird dann mit einer zur vollständigen Ausfällung des Silbers mehr als hinreichenden, aber nicht zu großen Menge Jodkaliumlösung versetzt und gut bedeckt erhitzt. Das Jodblei löst sich, zersetzt sich dann mit der Salpetersäure und Jod beginnt zu entweichen. Man dampft so weit ein, bis letzteres völlig entfernt ist und die Flüssigkeit farblos erscheint. Dann filtriert man das Jodsilber ab und wägt es aus. Dasselbe kann auch leicht in Chlorsilber übergeführt und als solches bestimmt werden."

Benedikt untersuchte silberarme Bleie, deren Silbergehalte im Hampeschen Laboratorium (Clausthal) auf trockenem Wege mit möglichster Genauigkeit zu 0,003 Proz. und 0,0006 Proz. ermittelt waren.

[illegible] von 147 g bezw. 239 g Substanz nach seiner [illegible] zu 0,0034 Proz. und 0,00054 Proz.

[illegible] das Verfahren noch besonders durch Ausfällung [illegible] bei Gegenwart von sehr viel chemisch reinem [illegible] 1 mg Ag als Ag NO_3, 2 Liter Wasser, 10 ccm [illegible] kalium in wäßriger Lösung. Resultat 0,98 mg

[illegible] Probierblei, Glätte und Bleiweiß, die bei der [illegible] Silberproben verwendet werden sollen, ist dies [illegible] geeignet.

[illegible] *Barrensilber* (Blicksilber, Brandsilber, Fein- [illegible]. Eine vollständige Analyse wird selten ausgeführt. [illegible] gewöhnlich das beim Auflösen einer größeren Quantität [illegible] in reiner Salpetersäure zurückbleibende Gold (siehe [illegible] einem Teile der Lösung das Silber (nach Gay-Lussac, [illegible] durch Gewichtsanalyse) und prüft außerdem auf Ver- [illegible] namentlich auf Wismut, von dem schon ein sehr geringer [illegible] dem betr. Silber hergestellten Legierungen (z. B. Münz- [illegible] außerordentlich spröde und brüchig macht.

[illegible] der qualitativen Prüfung durch Auflösen einiger g in reiner [illegible] geben sich Antimon und Zinn durch eine weißliche Trü- [illegible] erkennen, Kupfer gibt beim Übersättigen der geklärten Lösung [illegible] Blaufärbung, Blei und Wismut fallen hierbei als Hydr- [illegible]

[illegible] und Platinmetalle sind fast immer, meist nur in Spuren, [illegible]. Man scheidet sie durch längeres Schmelzen des durch [illegible] der geklärten Lösung in einer Porzellanschale erhaltenen [illegible] ab. Palladium hat H. Rössler vielfach in Blick- [illegible] angetroffen, bestimmbare Mengen färben die salpetersaure Lösung [illegible]

Schwefel bestimmt man durch Erhitzen einer größeren Einwage [illegible] auf langem Porzellanschiffchen im Rohre aus Kaliglas) im Chlor- [illegible], Auffangen der verflüchtigten Chlorverbindung in einer Vorlage [illegible] salzsaurem Wasser und Fällung des Schwefels als Baryumsulfat. Nach diesem Verfahren lassen sich auch Wismut, Zinn, Arsen und Antimon vom Silber durch Verflüchtigung der Chloride trennen; Kupfer, Blei und Eisen bleiben z. T. beim Chlorsilber, z. T. im kälteren Teile des Glasrohres hinter dem Schiffchen zurück.

Selen ist von H. Rössler und H. Debray im Silber nachgewiesen worden. Zur quantitativen Bestimmung werden nach Debray ca. 100 g Silber in HNO_3 vom spez. Gewicht 1,3 gelöst, von ausgeschiedenem Golde dekantiert, aus der verdünnten Lösung das Silber durch Salzsäure

gefällt, das Filtrat bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand zur Überführung der Selensäure in selenige Säure $^1/_4$ Stunde hindurch mit Salzsäure gekocht, durch Erwärmen mit wäßriger schwefliger Säure das Selen als rotes Pulver abgeschieden, auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, das Filter 3—4 Stunden im Luftbade bei 100° getrocknet und zuletzt zwischen Uhrgläsern mit Klemme gewogen.

Bestimmung des Silbers in Versilberungsflüssigkeiten (Silberbädern). Solche Bäder pflegen im Liter 4—20 g Silber (als Silberkaliumcyanid) und 10—50 g Cyankalium zu enthalten, außerdem cyansaures Kali, kohlensaures Kali, Chlorkalium, wenig Kupfer, Zink und Nickel als Verunreinigungen. Kadmium wird jetzt ziemlich häufig (als Kadmiumkaliumcyanid den Bädern zugesetzt, weil die damit hergestellte Versilberung weniger leicht anläuft als der reine Silberniederschlag.

10 ccm werden unter einem Abzuge in einer bedeckten Porzellanschale mit 10 ccm Salzsäure übergossen, die Schale $^1/_4$ Stunde auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, das Uhrglas abgenommen und abgespritzt und der Inhalt der Schale auf dem Wasserbade bis zur Trockne abgedampft. Hierbei gibt sich ein geringer Kupfergehalt durch Braunfärbung der Salzmasse zu erkennen (wasserfreies Kupferchlorid). Man digeriert den Rückstand mit 25 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, filtriert nach dem Erkalten, wäscht mit schwach salpetersaurem Wasser aus, trocknet das Filter im Luftbade, verkohlt es im Roseschen Tiegel, wobei schon viel Chlorsilber reduziert wird, glübt 5—10 Minuten stark im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrome und verascht dann die Papierkohle.

Das im Filtrate vom Chlorsilber enthaltene Kupfer, gewöhnlich einige mg, kann man durch Schwefelwasserstoff fällen, den Niederschlag (CuS) auf einem kleinen Filter sammeln, mit Wasser auswaschen, dem 1 Tropfen H_2SO_4 und einige ccm H_2S-Wasser zugesetzt sind, trocknen und im Porzellantiegel durch Rösten (zuletzt über der großen Bunsenflamme) in Kupferoxyd überführen. $CuO \times 0{,}7990 = Cu$.

Bei Anwesenheit von Kadmium fallen beide Metalle als Sulfide nieder; man wäscht den Niederschlag aus, spritzt ihn vom Filter in eine Porzellanschale und kocht 5—10 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure (1 Säure : 5 Wasser), wobei sich das Schwefelkadmium vollkommen löst (A. W. Hofmanns Methode). Das dann auf dem Filter bleibende Schwefelkupfer behandelt man wie oben; das Kadmium wird aus der stark verdünnten schwefelsauren Lösung als CdS gefällt, auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und dann ($^1/_2$ Stunde später) zwischen Uhrgläsern mit Klemme gewogen. $CdS \times 0{,}7779 = Cd$. (Siehe „Kadmium“).

Den Cyankaliumgehalt der Bäder ermittelt man am schnellsten durch Titration nach Liebig mit Silberlösung (Bd. I, S. 556).

Wiedergewinnung des Silbers aus Chlorsilber und Rhodansilber. Chlorsilber wird mehrfach mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, durch Dekantieren mit Flußwasser vollständig ausgewaschen, scharf getrocknet, mit der Hälfte seines Gewichtes kalzinierter Soda und $^1/_8$ des Gewichtes Salpeter gemischt, die Mischung in mehreren Portionen in einen im Windofen stehenden, geräumigen und feuerfesten Tiegel eingetragen, bis zum ruhigen Fließen geschmolzen, die Schlacke abgegossen und das Metall entweder in eine angewärmte eiserne Barrenform oder zur Gewinnung von Granalien im dünnen Strahl in bewegtes Wasser gegossen. Der Barren wird mit heißer, verdünnter Schwefelsäure gereinigt.

In der Pariser Münze schmilzt man 100 T. Chlorsilber mit 70 T. Kreide und 4 T. Holzkohlenpulver (Kerl, Metallurgische Probierkunst, II. Aufl.). Vorhergehende Reduktion des Chlorsilbers durch Einlegen massiver Zinkstücke und Übergießen mit schwach schwefelsaurem Wasser, Auswaschen u. s. w. ist weniger zu empfehlen, weil fast jedes Zink bleihaltig ist (Spuren bis 1,5 Proz. und darüber) und solches das schwammige Silber verunreinigt.

Pfeiffer (Chem.-Ztg. 1898, 775) stellt reines Silber durch elektrolytische Zerlegung von Chlorsilber in der Tonzelle her: Ein Streifen Platinblech ist in einer Tonzelle von gut ausgewaschenem Chlorsilber umgeben, das mit verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet ist. Die Tonzelle und der dieselbe umgebende massive und amalgamierte Zinkzylinder stehen in einem Batterieglase in verdünnter Schwefelsäure, Zink und Platin sind leitend verbunden. Nach der Reduktion wird das schwammige Silber anhaltend ausgewaschen und kann dann eingeschmolzen oder auch sofort auf Höllenstein verarbeitet werden.

Fast genau dasselbe Verfahren hat Přiwoznik schon 1879 (Österr. Ztsch. f. Berg- und Hüttenwesen, 1879, S. 418; Balling, Fortschritte im Probierwesen, 1887, S. 18 u. 19) beschrieben, der statt des Platinblechs (Pfeiffer) 2 Silberblechstreifen anwendet. Nach ihm bringt man in die 27 cm hohe und 8,5 cm weite Tonzelle *c* schwach schwefelsaures Wasser und stellt zwei massive Zinkstäbe (oder eine starke Zinkplatte) hinein, die durch Kupferdrähte mit zwei 12 cm breiten Silberblechstreifen *b* verbunden sind. Letztere tauchen in das die Tonzelle in dem Batterieglase (32 cm hoch, 22 cm weit) umgebende, mit verdünnter Schwefelsäure (etwa 1 : 10) übergossene Chlorsilber, welches ca. 1 kg Silber enthält. Die Zinkstücke werden öfter gereinigt. Fig. 55 zeigt den Apparat von Přiwoznik.

Nach diesem galvanischen Verfahren stellt man sich in den Münzen zu Wien, Sidney, Melbourne u. a. aus den bei der Goldscheidung durch

Quartation (siehe diese S. 158) in großen Quantitäten sich ansammelnden Silbernitratlösungen wieder reines Silber, Probesilber, her.

Rhodansilber wird nach v. Jüptner durch Kochen mit dem 3—5-fachen Volumen Salzsäure und tropfenweise zugesetzter Salpetersäure (bis die anfangs auftretende rote Färbung verschwunden ist) in Chlorsilber übergeführt, dieses ausgewaschen, getrocknet und wie oben behandelt.

Unterscheidung des Silbers von silberähnlichen Legierungen. Nach Rössler prüft man den Strich, das auf dem Probiersteine Abgeriebene, durch Behandlung mit 1 Tropfen Salpetersäure und Zusatz einer minimalen Menge Salzsäure zur entstandenen Lösung (Seite 133).

Fig. 55.



Silberähnliche Legierungen, verdächtige Münzen etc. werden durch Abseifen gereinigt und auf einer angefeuchteten Stelle mit einem Höllensteinstifte (in Hartgummifassung im Handel vorkommend) gerieben, wobei auf Legierungen unedler Metalle sofort ein tiefschwarzer Fleck entsteht. Dieses Verfahren wird von Kassenbeamten vielfach angewendet.

Silberne und versilberte Gegenstände überziehen sich nach dem Betupfen mit einer kaltgesättigten Lösung von Kaliumbichromat in Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) sofort mit einem kirschroten Fleck von Silberchromat, der sich nicht abspülen läßt. Hält man den Gegenstand für versilbert, so schabt man an irgend einer Stelle die oberste Schicht ab und prüft das bloßgelegte Metall, welches gewöhnlich eine sehr abweichende Farbe besitzt, ebenfalls mit der Chromsäurelösung. Auf Neusilber, Messing, Tombak etc. entsteht der rote Fleck nicht.

Selbst sehr schwache Versilberung erkennt man nach R. Finkener durch Betupfen einer mit Alkohol und Äther gereinigten (bezw. von einem Lacküberzuge befreiten) Stelle des Gegenstandes mit einer etwa 1½-proz. Lösung von gelbem Schwefelnatrium, die man durch 10 Minuten langes Kochen einer Auflösung von 30 g krystallisiertem Schwefelnatrium in 10 ccm Wasser mit Zusatz von 4,2 g Schwefelblumen und Verdünnen zu einem Liter hergestellt hat. Nach 10 Minuten spült man die betupfte Stelle mit Wasser ab.

Silber gibt sich durch einen ganz gleichmäßigen und stahlgrauen Fleck zu erkennen, silberähnliche Legierungen zeigen höchstens am Rande des Tropfens einen dunkelgefärbten Ring.

Da verquicktes Kupfer (selten vorkommend) sich bei dieser Prüfung nahezu wie Silber verhält, tut man gut, den betreffenden Gegenstand vorher mäßig zu erhitzen und dadurch etwa vorhandenes Quecksilber zu verflüchtigen.

Gold.

Gediegenes Gold, alle goldhaltigen Erze und Hüttenprodukte, die meisten Goldlegierungen und die Abfälle von der Verarbeitung derselben pflegen auch Silber in sehr schwankenden Verhältnissen zu enthalten. Gewöhnlich erhält man daher bei der Untersuchung dieser Substanzen beide Edelmetalle in einer Legierung vereinigt, welche der Scheidung zu unterwerfen ist.

Das Probieren der Erze etc. auf trockenem Wege ist mit wenigen Ausnahmen identisch mit dem Verfahren der trockenen Silberprobe: Ansieden oder Tiegelschmelzung und Kupellation des erhaltenen Werkbleikönigs (siehe Silberproben für Erze S. 115 u. f.). In manchen Fällen wird der nasse Weg mit dem trockenen kombiniert.

Legierungen werden nie auf trockenem Wege allein untersucht. Wegen des hohen Wertes des Goldes und des entsprechenden Einflusses der Probedifferenzen ist besondere Sorgfalt auf die Entnahme richtiger Durchschnittsproben zu verwenden. Dies wird vielfach dadurch erschwert, daß das Gold in den Erzen am häufigsten als gediegenes Metall und sehr ungleichmäßig verteilt vorkommt. Dasselbe trifft für die Abfälle von der Verarbeitung der Goldlegierungen (Krätzen) zu, welche häufig Gegenstand der Untersuchung sind. Auch Barren von Goldlegierungen sind nicht von besonders gleichmäßiger Beschaffenheit.

Die wichtigsten **Golderze** sind:

Gediegen Gold, mit 0,16—38 Proz. Silber (Elektrum), gewöhnlich etwas Kupfer und Eisen enthaltend.

Goldamalgam und Goldsilberamalgam, bis 39,5 Proz. Gold bezw. 36,6 Proz. Gold und 5,0 Proz. Silber enthaltend.

Palladiumgold, mit 86 Proz. Gold, 4,1 Proz. Silber und 9,8 Proz. Palladium.

Rhodiumgold, mit 57—66 Proz. Gold und 43—34 Proz. Rhodium.

Wismutgold, mit 64,5 Proz. Goldgehalt.

Am häufigsten ist das Gold durch Tellur vererzt; solche Erze finden sich namentlich in Siebenbürgen, Colorado und Westaustralien.

Hierher gehören:

Petzit ($x\,Ag_2Te + Au_2Te$) mit 3,3—25,6 Proz. Gold und 59,6 bis 40,8 Proz. Silber.

Schrifterz (Sylvanit), Krennerit, Calavarit ($x\,AuTe_2 + AgTe_2$) mit 26,5—40,6 Proz. Gold und 11,3—2,24 Proz. Silber.

Weißtellur mit 24,9—29,6 Proz. Gold, 2,7—14,6 Proz. Silber und 2,5—19,5 Proz. Blei.

Blättererz (Nagyagit) mit 5,9—7,6 Proz. Gold und 57,2 bis 60,5 Proz. Blei.

Tellursilber (Hessit) Ag_2Te zeigt häufig einen Goldgehalt.

Ein geringer Goldgehalt findet sich in vielen Schwefelkiesen, Kupferkiesen, Arsenkiesen und Arsenikalkiesen etc. So enthalten z. B. Kupfererze vom Rammelsberg 1 Zweimillionstel, Fahluner Kupferkies 1 Millionstel Gold.

A. Proben für Erze.

I. Trockene Proben.

Da der einzuschlagende Weg sehr abhängig von der Erzbeschaffenheit ist, empfiehlt es sich, diese zunächst durch Vorproben auf mechanischem und chemischem Wege zu ermitteln.

Besonders bewährt haben sich einfache Schlämmvorrichtungen: der hölzerne Sichertrog (Fig. 56 und 57), die Batea (eiserne oder hölzerne Schüssel, Fig. 58) und auch flache Porzellanteller.

Fig. 56.

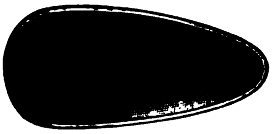
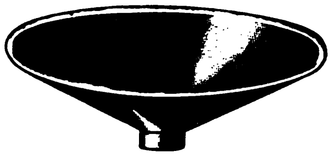


Fig. 57.



Fig. 58.



Das sehr fein zerkleinerte Material wird auf dem Sichertroge mit Wasser aufgerührt, die Trübe vorsichtig abgegossen, so daß der Rückstand einen dünnen Schlamm bildet. Dann gibt man dem horizontal gehaltenen Sichertroge schwache Stöße in der Längsrichtung und gleichzeitig seitliche Bewegungen, ähnlich denen, welche der Stoßherd bei der Aufbereitung der Erze erleidet. Nach kurzer Zeit haben sich die einzelnen Erzbestandteile nach dem spez. Gew. in Streifen nebeneinander gelagert. Nahezu in gleicher Weise arbeitet man mit dem Porzellanteller.

Durch Beseitigung des anscheinend metallfreien Waschproduktes, Aufgeben neuen Probematerials und Wiederholen der Prozedur kann man eine Anreicherung der spezifisch-schweren Partikel bewirken. Nicht immer ist unter diesen eine äußerste Zone von mehr oder weniger fein verteiltem Gold mit Sicherheit zu erkennen, da manche Erze (z. B. Transvaalkonglomerate) das meiste Gold in äußerst feiner Verteilung (mikroskopisch kleinen Blättchen) enthalten, von dem beim „Sichern" viel mit dem feinsten Gesteinsschlamme fortgeht.

Sehr deutlich erkennt man aber andere, begleitende Erze, wie Schwefelkies etc., von denen man kleine Mengen mit dem Lötrohre näher untersucht. Auf Tellurgold und ähnliche Telluride (siehe oben Golderze) ist hierbei mit besonderer Sorgfalt zu prüfen; sie können im zerkleinerten Zustande leicht für Arsenkies oder Arsenikalkies gehalten werden. Die Telluride geben beim schwachen Erwärmen mit 1 ccm konz. Schwefelsäure im Reagensglase eine kirschrote Lösung; diese Färbung verschwindet beim stärkeren Erhitzen.

Hat man z. B. Tellur nachgewiesen, so ist dadurch der Weg für die Behandlung der Probe gegeben. Solche Erze müssen der Tiegelschmelzung unterworfen werden, weil bei der Ansiedeprobe hohe Goldverluste durch Verflüchtigung mit dem Tellur stattfinden.

Schwefelkiesreiche (pyritische) Erze werden auf Röstscherben oder Röstkästen ausgebreitet, in der Muffel bei mäßiger Hitze abgeröstet und dann entweder im Tiegel (mit Glätte etc.) verschmolzen oder auf dem Ansiedescherben mit Blei angesotten.

Bei der Benutzung der Batea (siehe Fig. 58 S. 147) entfernt man die spezifisch leichten Bestandteile aus dem zerkleinerten Erze durch Drehen und seitliches Neigen; das Schwere bildet einen Schweif im unteren Teile der Schüssel.

Von den Goldwäschern wird beim Arbeiten mit der Schüssel gewöhnlich etwas Quecksilber zur Ansammlung des Freigoldes und etwas Soda zugesetzt.

a) Ansiedeprobe.

Hierfür gilt im allgemeinen das unter „Silber" S. 116 u. f. über diese Probe Gesagte. Sie eignet sich besonders für goldreiche Erze ohne Tellurgehalt, goldführenden Zinnstein [1], alle bleihaltigen oder kupferreichen Erze und Hüttenprodukte und für Krätzen [2] (Metallabgänge), die frei von kohligen Substanzen sind.

---

[1]) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1886, S. 173 (Gold in australischem Seifenzinn. Pufahl u. Baerwald).

[2]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1886, S. 441 (A. Görz, Über Probieren von Gekrätzen u. s. w.).

Über die anzuwendenden Mengen von Probierblei und Borax siehe S. 118; goldhaltiger Zinnstein z. B. erfordert sein 30-faches Gewicht Probierblei und 25 Proz. Borax.

Im Verlaufe der Ansiedeprobe ist man meistens genötigt zu „konzentrieren“, d. h. die Werkbleikönige von mehreren Proben vereinigt zu verschlacken u. s. w., um schließlich bei der Kupellation ein wägbares Edelmetallkorn (wenn möglich nicht unter 0,05 g schwer) zu erhalten.

b) Tiegelprobe (siehe „Silber“ S. 121 u. f.).

Sie ist für sehr viele goldhaltige Substanzen geeignet, in den Vereinigten Staaten, Mexiko und Südamerika besonders beliebt, gestattet größere Einwagen (bis zu mehreren hundert g) und verringert dadurch den Einfluß, welchen die unregelmäßige Verteilung des Goldes in der Probesubstanz auf das Resultat ausübt.

Das Schmelzen geschieht in glattwandigen Tiegeln oder Tuten im gewöhnlichen Windofen oder einem solchen, der mit Gas-, Ligroin- oder Petroleumdämpfen befeuert wird (Öfen von Perrot, Rössler, Hoskins u. a.). Näheres über die Beschickung (Fluß- und Reduktionsmittel, Glätte, Bleiweiß, Kornblei etc.) findet sich unter Silberproben (S. 121 u. f.).

Nach Weill[1]) wird die Tiegelprobe in den Vereinigten Staaten vielfach im Muffelofen, wegen der gleichmäßigeren Erhitzung der Probiergefäße, ausgeführt. 6—8 Tiegel werden in die Muffel gestellt, Einwage 20—100 g.

Nach Mitchel beträgt die Einwage für reiche Erze mit 5 bis 10 Unzen (155,5—311 g) Goldgehalt pro amerikanische Tonne (= 2000 pounds avoirdupois) 1 Probiertonne (29,166 g), für sehr arme Erze 2 bis 4 Probiertonnen und sehr reiche eine halbe Probiertonne. Eine erprobte Beschickung ist: Zu 1 Probiertonne Erz 1 Probiertonne Soda, 5 Glätte, 1 Boraxglas und Kochsalzdecke.

Man schmilzt bei langsam gesteigerter Hitze (durch den Fuchsschieber reguliert) im Windofen ein; wenn die Schmelze ruhig fließt, gibt man 2—3 mal je 60 g Glätte, gemischt mit 2 g Kohlenstaub, in den Tiegel und feuert zuletzt stärker. Den aus dem Ofen genommenen Tiegel stößt man einmal auf und läßt ihn erkalten, oder man gießt den Inhalt in eine angewärmte eiserne Form oder einen „Einguß“ (Fig. 48 und 49 S. 124), um den Tiegel noch 5—6 mal für gleichartige Proben zu benutzen.

---

[1]) L'Or, propriétés physiques et chimiques, gisements, extraction, applications, dosage par Leopold Weill, Ingénieur des Mines. Paris, J. B. Baillière et fils, 1896. (Ein höchst empfehlenswertes Buch!)

Schlacken vom Verschmelzen sehr reicher Erze durch die Tiegelprobe werden mit 20—30 g Glätte, 10—12 g Kohlenpulver und etwas Soda eingeschmolzen, der Werkbleikönig kupelliert.

Die vorerwähnte amerikanische Probiereinheit, die „Probiertonne“ (29,166 g = 29 166 mg) steht in einer sehr einfachen Beziehung zur amerikanischen Tonne. Die „Tonne avoirdupois“ enthält nämlich genau 907,18 kg oder 29 166 Unzen. Wiegt daher ein bei der Probe erhaltenes Edelmetallkörnchen 1 mg, erhalten aus einer Einwage von 1 Probiertonne Erz, so enthält danach das untersuchte Erz eine Unze pro Tonne; bei einer Einwage von $^1/_5$ Probiertonne entspricht 1 mg Korngewicht = einem Gehalte von 5 Unzen pro Tonne u. s. w.

Man wägt nach amerikanischem Verfahren das Erz nach Probiertonnen und Teilen davon ein, die Edelmetallkörnchen nach dem g-Gewichte aus und zwar bis 0,1 bezw. 0,1—0,05 mg genau.

Die in England und Kanada übliche Probiertonne (32,666 g) steht in demselben Verhältnisse (wie die amerikanische Probiertonne zur Tonne) zur englischen oder schweren Tonne, die 1016,65 kg oder 32 666 Unzen enthält. 1 mg Gold aus einer Probiertonne (von 32,666 g) entspricht also wieder einem Goldgehalte im Erz von 1 Unze in der Tonne (englisch).

Erze mit höherem Gehalte an Schwefel, Arsen oder Antimon werden vorher geröstet und die Röstung unter Einmischen von Holzkohlenpulver wiederholt. Man benutzt hierzu flache, tönerne Röstscherben oder Röstschalen (Frankfurter Scheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M. — Kgl. sächsische Chamotte-Fabrik, Muldener Hütte bei Freiberg i. S.) oder aus Schwarzblech gefertigte flache Kästen, die mit Ton oder Rötel überzogen sind. Zur Vermeidung von Goldverlusten darf die Rösttemperatur nur sehr allmählich gesteigert werden. Der Vorsteher des Hamburgischen Staatshüttenlaboratoriums, Herr W. Witter, konstatierte durch sehr zahlreiche Versuche, daß so behandelte kiesige Erze keine Goldverluste beim Rösten erlitten. Nach demselben sind Erze mit geringen Gehalten von Tellur oder Quecksilber ebenso vorsichtig, zunächst längere Zeit bei ganz niedriger und dann erst bei gesteigerter Temperatur zu rösten.

Beim Verschmelzen des Röstrückstandes von Pyriten setzt man eine reichliche Menge Kohlenstaub zur Reduktion des Fe_2O_3 zu FeO zu und verschlackt dieses durch reichlich zugesetzten Borax und pulverisiertes Glas. Hat man nur wenig Kohlenpulver in solchem Falle zugesetzt, so findet keine Reduktion von Blei aus der zugesetzten Glätte oder dem Bleiweiß statt. Man streut nach dem Eintritt des ruhigen Fließens etwas mit Kohle und „Fluß“ gemischte Glätte in den Tiegel, um etwa noch in der Schlacke schwebende Metallpartikelchen niederzureißen. Nach den Erfahrungen des Herrn W. Witter empfiehlt es

ch nicht, mehr als 200 g Probesubstanz auf einmal zu verschmelzen; an erhält sonst eine geringere Ausbeute, als wenn mehrfach je 100 g er Tiegelschmelzung unterworfen werden.

c) Das Abtreiben des güldischen Bleies (siehe „Silber" S. 125 u. f.).

Bleikönige von Tiegelproben mit fest anhaftender Schlacke werden zur Beseitigung derselben kurze Zeit auf Ansiedescherben oxydierend geschmolzen, entschlackt und abgebürstet. Spröde, unreine Werkbleikönige werden mit reichlichem Probierbleizusatze (doppeltes Gewicht) verschlackt und dann erst abgetrieben.

Beim Abtreiben güldischen Bleies ist gegen Ende höhere Temperatur (1050—1100° C.) zu geben, als dies bei Silberproben notwendig; Federglätte soll gegen Ende des Abtreibens wieder verschwinden. Goldreiche Körnchen spratzen nicht.

Nachweisbare Goldverluste entstehen beim Abtreiben goldreicher Werkbleie durch Kapellenzug. Zur Wiedergewinnung des Goldes aus der Kapellenmasse wird dieselbe, getrennt von der nicht mit Glätte durchtränkten Knochenasche, in folgender Weise behandelt: 100 Tl. Kapellenpulver werden mit 75 Tl. Flußspat, 75 Tl. Sand, 100 Tl. Soda, 50 Tl. Borax, 50 Tl. Glätte und 4 Tl. Holzkohlenpulver im Tiegel geschmolzen und der erhaltene Bleikönig abgetrieben.

d) Die Scheidung.

Nach dem Auswägen auf der Kornwage werden die Körnchen der Scheidung mittels Salpetersäure (oder konzentrierter H_2SO_4) unterworfen; diese ist stets vorzunehmen, da selbst eigentliche Golderze immer Silber enthalten. Eine vollkommene Scheidung wird nur erreicht, wenn Gold und Silber im Verhältnis 1 : 2,5 oder 1 : 3 und darüber legiert sind (vgl. S. 158).

Legierungen von 40 Tl. Gold und 60 Tl. Silber sind weiß, von Silber durch Ansehen nicht zu unterscheiden; eine Legierung von 70 Gold und 30 Silber ist blaß-messinggelb.

Ein weißes Korn plattet man auf einer blanken Amboßplatte mit einem nur für diesen Zweck benutzten Hammer aus, übergießt es in einem kleinen Porzellantiegel oder Schälchen (Meißener Glühschälchen) mit einigen ccm reiner, chlorfreier Salpetersäure (1,2—1,3 spez. Gew.), bedeckt mit einem Uhrglase und kocht. Wenn das ausgeplattete Korn hierbei zerfällt und Gold sich als schwarzbraunes Pulver abscheidet, war für die Scheidung mehr als hinreichend Silber vorhanden. Man kocht bis zum Verschwinden der gelben Dämpfe von salpetriger Säure, gießt die saure Lösung vorsichtig in eine Porzellanschale ab, dekantiert mehr-

fach mit ausgekochtem, heißem Wasser, trocknet den Tiegel oder das Schälchen auf dem Wasserbade und erhitzt zuletzt über der Flamme allmählich bis zum Glühen. Hierbei wird das Pulver goldgelb, schwindet stark und bekommt etwas Zusammenhang. Nach dem Erkalten bringt man es direkt auf die Wageschale oder wägt es auf einem tarierten Uhrglase.

Das im Körnchen enthalten gewesene Silber ergibt sich aus der Differenz. Ein weißes Korn, das sich bei der Behandlung mit Salpetersäure bräunt und nur oberflächlich angegriffen wird, enthält nicht die zur Scheidung hinreichende Menge Silber. Man spült es ab, trocknet es durch Erhitzen, wickelt es mit dem doppelten oder dreifachen Gewicht Probesilber (in kleinen Stücken anzuwenden) in etwas Bleifolie, setzt das möglichst kleine „Skarnitzel" auf eine abgeätmete Kapelle und treibt ab, was in wenigen Minuten beendet ist; ebenso verfährt man mit gelblichen oder gelben Körnchen, die jedoch gar nicht erst mit Salpetersäure behandelt werden.

Noch einfacher ist direktes Zusammenschmelzen des Kornes mit dem „Quartationssilber" in einer kleinen Vertiefung einer Holzkohle vor dem Lötrohre. Das darauf ausgeplattete Korn wird wie oben mit Salpetersäure gekocht u. s. w. Will man mit Schwefelsäure (konz. H_2SO_4) scheiden, wobei dichteres, gelbes Gold erhalten wird, so ist wegen der Schwerlöslichkeit des Silbersulfats ein zweites Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen; hierbei kann jedoch Platin und eine Spur Blei im Gold zurückbleiben, während kleine Mengen von Platin beim Auskochen der Legierung mit Salpetersäure sich mit dem Silber auflösen. Über die Löslichkeit von Silber-Platin-Legierungen siehe S. 165.

Von Silberproben (Erzproben) herrührende Körnchen werden gewöhnlich in größerer Zahl gemeinschaftlich in einem auf dem Goldscheidestative stehenden Goldkochkolben (siehe Röllchenprobe S. 160 u. f.) mit Salpetersäure ausgekocht, das zurückbleibende Gold nach dem wiederholten Dekantieren mit heißem, destilliertem Wasser in einem kleinen, glattwandigen Tontiegel (Goldtiegel) gesammelt und wie bei der „Güldischprobe" für goldhaltiges Silber (siehe S. 165) weiter behandelt.

Wenn Gold und Silber im Verhältnisse $1:2^1/_2$—3 im Korn bezw. dem ausgeplatteten Korn enthalten sind, findet durch zweimaliges Auskochen mit Salpetersäure eine vollkommene Scheidung statt und das Korn behält seine ursprüngliche Form bei. Natürlich besitzt das sehr poröse Gold nur geringen Zusammenhang, bietet aber den Vorteil, daß beim Auswaschen durch Dekantieren (oder Auskochen mit destilliertem Wasser) und beim Ansammeln im Goldtiegelchen weniger leicht Verluste entstehen, als bei staubförmig zurückgebliebenem Golde.

Für Erzsucher (prospectors) ist die quantitative Plattnersche Lötrohrprobe[1]) (Goldprobe) von besonderer Wichtigkeit. Sie besteht in einer Tiegelprobe oder Ansiedeprobe, Konzentrieren und Abtreiben des Werkbleies. Da hierbei nur minimale Mengen Probesubstanz (je 100 mg) angewendet werden können, wird dieselbe durch Waschen mit der Batea oder auf dem Sichertroge (siehe S. 147) vorher möglichst angereichert. Die winzigen Goldkörnchen werden mit dem Plattnerschen Maßstabe (Plattnersche Lehre) gemessen. Aus dem Plattnerschen Verfahren ist neuerdings das in größerem Maßstabe auszuführende Verfahren, von Dr. Georg Koenig[2]) von der Michigan-Bergschule hervorgegangen, der in seinem „neuen Gold- und Silberprobierofen ohne Muffel“ mit gutem Erfolge Erze probiert. Der mit einem Hoskins- (Gasolin-) Brenner geheizte kleine Ofen dient für Tiegelschmelzungen, Ansieden und Abtreiben. Nach den Angaben des Erfinders ist der Verlauf der Proben 4—6 mal rascher als in der Muffel; die Verluste durch Kapellenzug sind nicht größer als beim gewöhnlichen Abtreiben.

II. Kombinierte trockene und nasse Proben für Erze.

Plattners Chlorationsverfahren. Nach Plattner behandelt man goldarme Quarze und vollkommen abgeröstete (totgeröstete) kiesige Erze in Mengen bis zu 500 g im schwach angefeuchteten Zustande etwa 1 Stunde hindurch mit salzsäurefreiem Chlor in einem hohen, unten seitlich tubulierten Glaszylinder, laugt das entstandene Goldchlorid mit heißem Wasser aus, kocht das freie Chlor fort, fällt das Gold durch Erwärmen mit Eisenvitriol und etwas Salzsäure, sammelt es auf einem Filter, das man nach dem Trocknen in einem Porzellantiegel verascht, tränkt Gold und Filterasche mit 5 g Probierblei auf einem Ansiedescherben ein und kupelliert das güldische Blei.

In dem betreffenden Glaszylinder ist unten eine Schicht von grobzerstoßenem Quarz (oder Porzellanscherben etc.) anzubringen, darüber (als Filter dienend) etwas feineres Quarzpulver und obenauf das locker eingefüllte und schwach angefeuchtete Erz. Das gereinigte Chlor wird von unten, durch den Tubus, während 1 Stunde im langsamen Strome eingeleitet.

---

[1]) Plattners Probierkunst mit dem Lötrohre. VI. Auflage, bearb. von Prof. Dr. Kolbeck. Leipzig, J. A. Barth, 1897.

[2]) Einen ausführlichen Bericht (mit 2 Abbildungen des Ofens) über den im Februar 1898 in Atlantic City gehaltenen Vortrag des Erfinders brachte die Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1898, S. 335 u. f.

Im Erz enthaltenes Silber umhüllt als Chlorsilber Goldpartikelchen und schützt sie vor der Einwirkung des Chlors. Balling[1]) erhielt aus solchen (siebenbürgischen) Erzen, trotz wiederholter abwechselnder Behandlung mit heißer Kochsalzlösung und Chlorgas, nur bis zu 92 Proz. des tatsächlichen Goldgehaltes.

Verfasser erhielt mit solchen Erzen bessere Resultate nach dem S. 129 beschriebenen kombinierten nassen und trockenen Verfahren für Silbererze mit Goldgehalt. Im übrigen gibt das Plattnersche Verfahren vorzügliche Resultate.

Sonstige Goldextraktionsmethoden. Zur Ermittelung der für die Goldgewinnung im großen geeigneten Methode behandelt man nach Dr. Rob. Goering[2]) von oxydischen bezw. totgerösteten Erzen 100—500 g mit Wasser durchfeuchtetes Probemehl in einer starken, gut verschließbaren Flasche mit 7—35 g frischem Chlorkalk und 30—150 ccm gewöhnlicher Salzsäure oder mit gesättigtem Bromwasser, schüttelt die mit einem dicken Tuche umwickelte Flasche wiederholt, läßt sie über Nacht stehen, filtriert und bestimmt das in Lösung gegangene und das im Rückstande verbliebene Gold nach bekannten Methoden.

Die Versuche werden gleichzeitig mit rohen und gerösteten Erzen von verschiedenen Korngrößen angestellt.

In ganz analoger Weise prüft man, ob das Erz durch wäßrige Cyankaliumlösung extrahiert werden kann. Man läßt stärkere (1%ige) resp. schwache Cyankaliumlösungen kürzere resp. längere Zeit einwirken, filtriert, bringt die Lösung mit Zusatz reiner Glätte auf dem Wasserbade zur Trockne, verschmilzt die Masse mit gewöhnlichem Fluß im Tiegel auf Werkblei und kupelliert dasselbe. Abdampfen der Cyangold-Cyankaliumlösung in einem Schälchen aus Probierbleiblech, Trocknen, Tiegelschmelzung u. s. w. ist weniger zu empfehlen. Die gelaugten Rückstände werden ebenfalls probiert.

Von tonigen Sanden und ähnlichen Materialien läßt sich die goldhaltige Lauge nicht durch Filtration trennen. Man bringt die durchfeuchtete Masse auf doppelt gelegte Leinwand, schlägt diese zusammen und preßt mittels einer kleinen, eisernen, gut lackierten Handpresse ab; den Kuchen weicht man in schwacher Cyankaliumlösung auf und wiederholt das Abpressen am nächsten Tage mit Benutzung derselben Preßtücher.

[1]) Carl A. M. Balling, Probierkunde. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1879, S. 347.

[2]) Freundliche Privatmitteilung des Herrn Dr. Rob. Goering (Homestake Assay Office, Dacotah) vom Januar 1890.

Nachweis geringer Goldmengen. Nach Skey schüttelt man das totgeröstete Erz mit alkoholischer Jodlösung, läßt die Lösung von einigen Streifen schwedischen Filtrierpapiers aufsaugen, trocknet und verascht das Papier. Ein Goldgehalt läßt sich an der Purpurfarbe der Asche erkennen.

Behandlung mit Bromwasser, Konzentrieren der Lösung durch Eindampfen und Zusatz von etwas Zinnchlorür, wodurch Goldpurpur gefällt wird, ist ebenfalls ein scharfer Nachweis.

Die kolorimetrische Goldprobe von Carnot[1]) beruht auf dem Auftreten einer rosenroten bis purpurroten Färbung in einer schwach salzsauren, goldhaltigen Lösung, die außerdem etwas Arsensäure und Eisenchlorür enthält, beim Hinzufügen von etwas Zinkstaub. Man benutzt Musterflüssigkeiten, deren Goldgehalt zwischen 1 mg in 100 und 1 mg in 1000 ccm liegt. Nähere Angaben über diese Methode und seine kolorimetrische Zinnchlorürmethode macht T. K. Rose[2]) in seinem ausgezeichneten Werke über die Metallurgie des Goldes.

Auch V. Schmelck (Chem.-Ztg. 1898, 271) benutzt das Verhalten von Goldlösungen zu Zinnchlorür zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung minimalster Goldmengen.

Nach Mayençon (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1887, 403) ist der elektrolytische Nachweis, Abscheidung des Goldes auf einem Platindrahte, außerordentlich scharf.

Th. Döring (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1900, No. 5, 7 und 9) empfiehlt zum Nachweis kleiner Mengen von Gold in Erzen das folgende Verfahren: „100 g des sehr fein zerriebenen Erzes werden in einer Flasche mit Glasstopfen mit 1—2 ccm eines Gemisches aus etwa gleichen Raumteilen Brom und Äther ganz schwach, aber gleichmäßig dnrchfeuchtet, indem man das Erzpulver mindestens 2 Stunden lang mit dem Extraktionsmittel unter häufigem Umschütteln in Berührung läßt. Während dieser Zeit muß das Innere der Flasche beständig von rotbraunem Bromdampf erfüllt sein. Hierauf gibt man 50 ccm Wasser zu und digeriert unter gelegentlichem Schütteln abermals 2 Stunden lang. Nunmehr filtriert man und dampft das klare Filtrat bis auf ca. ein Fünftel seines Volumens ein; dann fügt man etwas Bromwasser hinzu, um später die Bildung einer zur Purpurerzeugung erforderlichen, geringen Menge von Zinnchlorid zu ermöglichen, versetzt die Flüssigkeit schließlich in einer engen Probierröhre mit Zinnchlorürlösung und beobachtet die eintretenden Farbenerscheinungen. (Eine 0,1 Proz. Gold enthaltende Lösung

---

[1]) Weill, l'Or 1896, S. 378. — Berg- und Hüttenm. Ztg. 1896, S. 215.

[2]) The Metallurgy of Gold by T. Kirke Rose. London, Ch. Griffin & Co., 1898, S. 27 und S. 458. Berg- und Hüttenm. Ztg. 1893, S. 110.

wird augenblicklich dunkelbraunviolett gefärbt und ist dann, selbst in dünnen Schichten, völlig undurchsichtig. In der Lösung mit 0,01 Proz. Gold entsteht sofort eine braunviolette Färbung der Flüssigkeit, letztere erscheint, durch eine 14 cm dicke Schicht betrachtet, ganz undurchsichtig. Bei der 0,001 Proz. Gold enthaltenden Lösung beobachtet man sofort eine schwachviolette Farbe, welche nach einigen Minuten an Intensität zunimmt; die Flüssigkeit bleibt auch in einer 14 cm dicken Schicht durchsichtig. In der Lösung mit 0,0005 Proz. Goldgehalt bewirkt der Zinnchlorürzusatz nach einigen Minuten eine namentlich in dickerer Schicht bemerkbare, schwach violettrote Farbe, welche nach und nach intensiver wird. Die 0,0001 Proz. enthaltende Lösung wird auf ca. ein Fünftel ihres Volumens eingedampft und dann mit einigen Tropfen Bromwasser versetzt. Durch Zinnchlorür erhält man nach einigen Minuten eine sehr schwache, in einer 14 cm dicken Schicht aber deutlich sichtbare, rosenrote Färbung. Eine Lösung mit 0,00005 Proz. Gold, ebenso behandelt wie die vorige, zeigt nach dem Zinnchlorürzusatz in einer 14 cm dicken Schicht sehr schwache, aber immer noch bemerkbare Rosafärbung. (Bei den verdünnteren Lösungen lassen sich die geschilderten Färbungen namentlich dann mit großer Sicherheit erkennen, wenn man zum Vergleiche durch eine 14 cm dicke Schicht reinen, in einem Reagensglase befindlichen Wassers blickt.) Das so geschilderte Verfahren eignet sich zur Erkennung von Gold a) in reinen quarzigen Erzen; b) in unreineren, besonders eisenschüssigen, quarzigen Erzen; c) in pyritischen, sowie antimon- und arsenhaltigen Erzen; diese sind jedoch, sofern irgend erhebliche Mengen von Schwefelkies, Antimon oder Arsen vorhanden sind, vor der Extraktion abzurösten; d) mit gleich gutem Erfolge dürfte sich diese Methode anwenden lassen zur Untersuchung auf Gold in Erzen, welche Sulfide anderer Schwermetalle enthalten, z. B. Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies; in diesen Fällen erscheint es ebenfalls geboten, der Extraktion eine Röstung vorangehen zu lassen. Aus Kupferkies enthaltenden Erzen verursacht das in gewisser Menge in den Extrakt gehende Kupferbromid durch den Zinnchlorürzusatz eine Fällung von weißem Kupferbromür als schweres, krystallinisches Pulver, das indessen seiner weißen Farbe wegen die Goldpurpur-Reaktion nicht wesentlich beeinträchtigt. Nicht mit Sicherheit anwendbar ist das Verfahren auf Erze, welche Tellur enthalten, da das Äther-Brom-Gemisch sowohl auf Tellur, als auch auf tellurige Säure und Tellurgold lösend einwirkt. In tellurhaltigen Goldlösungen bewirkt aber Zinnchlorür sogleich eine schwarze Fällung von Tellur, welche die gleichzeitig erfolgende Goldpurpurbildung vollkommen verdecken kann." Das Döringsche Verfahren ermöglicht es, sogar in Erzen mit einem Gehalt von 0,5 g pro Tonne noch das Gold nachzuweisen.

Gold in Goldbädern für galvanische Vergoldung. In Goldbädern, welche außer Kalium-Goldcyanür viel Cyankalium enthalten, bestimmt man den Goldgehalt in folgender Weise: 50 ccm werden in einer geräumigen ($^1/_2$ Liter haltenden), mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschale unter dem Digestorium (!) mit 30 ccm gewöhnlicher 25-proz. Salzsäure versetzt, die Schale anfangs bedeckt auf dem Wasserbade erwärmt, nach 10 Minuten das Uhrglas abgenommen, eingedampft bis auf ca. 20 ccm, 5 g Zinnchlorür in salzsaurer Lösung zugesetzt, noch $^1/_4$ Stunde erwärmt, mit 100 ccm Wasser aufgenommen, durch ein starkes (oder doppeltes) Filter filtriert, mit kochendem Wasser ausgewaschen, das an der Schale Haftende mit etwas feuchtem Fließpapier losgerieben und auf das Filter gebracht, das Filter getrocknet, im Porzellantiegel verascht, der Rückstand mit 5 g Kornblei eingetränkt, das güldische Blei kupelliert. Wenn das erhaltene Goldkorn nicht sattgelb gefärbt ist, etwas Silber enthält, ist es nach S. 152 zu scheiden.

Statt den schwarzen „Goldpurpur“ zu verbleien, kann man ihn auch nach dem starken Glühen im Porzellantiegel mit 5 ccm Salzsäure und 0,5 ccm Salpetersäure (anfangs mit einem Uhrglase bedeckt) auf dem Wasserbade erwärmen, die Lösung abdampfen, mit salzsaurem Wasser aufnehmen, abfiltrieren und (wegen des meist vorhandenen Kupfers) das Gold mit Eisenvitriol, nicht mit Oxalsäure, ausfällen. Man filtriert durch ein doppeltes aschenfreies Filter, wäscht aus, trocknet, verascht im Porzellantiegel und wägt das reine Gold.

Den Cyankaliumgehalt der Bäder bestimmt man nach Bd. I, S. 555 durch Titration, oder man verdünnt 1 ccm mit 20 ccm Wasser, setzt Silbernitratlösung im Überschusse zu (0,1—0,2 g Silber enthaltend), rührt um, versetzt mit 5 ccm HNO_3 (1,2 spez. Gew.) und läßt einige Stunden stehen. Dann wird filtriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, das Filter mit Inhalt im Porzellantiegel erhitzt, die Filterkohle verascht, schließlich stark geglüht und das goldhaltige Silber gewogen. Man bringt das in 1 ccm des Bades enthaltene Gold in Abzug. $Ag \times 0{,}603 = K\,Cy$.

Gewöhnlich enthalten die Goldbäder 1—3 g Gold und 5—20 g Cyankalium in 1 Liter. Wenn Goldchlorid statt des Cyandoppelsalzes zur Herstellung des Bades diente, fällt diese K Cy-Bestimmung etwas zu hoch aus, weil Chlorsilber in den Cyansilberniederschlag geht.

Gold und Platin lassen sich nach Silva (Zsch. analyt. Chem. 1889, 701) aus Lösungen, welche außerdem die Chloride von Zinn, Antimon und Arsen enthalten, durch Übersättigen mit Natronlauge, Zusatz von Chloralhydrat und Erwärmen rein und metallisch ausfällen.

B. Goldlegierungen.

Gegenstand der Untersuchung sind hauptsächlich hochhaltiges, „bankfähiges“ Gold mit wenig Silber, Kupfer, event. auch Platinmetallen, Legierungen von Gold und Kupfer (Münzlegierungen), Gold und Silber, Gold mit Silber und Kupfer. Außerdem Amalgame, goldhaltiges Platin und Goldplatinlegierungen (siehe Platin S. 172), goldhaltiges Blei, Wismut und Antimon.

Scheidung mittels Salpetersäure. Quartation mit Silber.

Aus Erzproben erhaltene Edelmetallkörnchen werden nach dem S. 151 beschriebenen Verfahren geschieden. Auch Goldlegierungen (Gold mit Silber und Kupfer) scheidet man allgemein durch Salpetersäure.

Ist das Gold mit viel Silber legiert (güldisches Silber) oder enthält die Legierung außerdem viel Kupfer oder sonstige unedle Metalle, so bleibt das Gold bei der Behandlung der Legierung mit heißer Salpetersäure als Pulver, Staubgold, zurück (siehe Güldischprobe S. 165).

In goldreichen Legierungen ermittelt man den annähernden Goldgehalt durch Vorproben, stellt sich dann eine Goldsilberlegierung her, in der Gold und Silber im Verhältnisse 1 : 2,5 oder 1 : 3 enthalten sind (daher die Bezeichnung „Quartation“ oder „Scheidung durch die Quart“), walzt daraus einen Blechstreifen, den man zu einem Röllchen oder einer Locke lose zusammenrollt, kocht diese im Goldscheidekolben mit reiner Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung des Silbers, kocht das poröse Gold mit destilliertem Wasser aus, bringt es in einen kleinen und glattwandigen Tontiegel, trocknet, glüht und wägt das reine Gold.

Wenn der Goldgehalt in der (selbsthergestellten) Legierung bekannt ist und nur kontrolliert werden soll, wie in den Goldkupfermünzlegierungen, wird die Silbergoldlegierung für die Quartation durch direktes Abtreiben mit der berechneten Menge Silber und dem nötigen Gewichte Probierblei auf der Münzkapelle im Muffelofen hergestellt.

A. Vorproben.

a) Für kupferfreie Legierungen.

Strichprobe. Man vergleicht den Strich der Legierung auf dem Probiersteine mit dem von Streichnadeln von bekanntem Feingehalte.

Starke Salpetersäure darf den Strich nicht vollständig auflösen, es muß Gold zurückbleiben (Unterschied von goldähnlichen Legierungen).

Oder man vergleicht die Farbe des aus der ursprünglichen Gold-Silber-Kupferlegierung durch Abtreiben mit Probierblei erhaltenen Gold-

Silberkornes (siehe b, kupferhaltige Legierungen) mit der von selbsthergestellten Musterkörnern aus Gold-Silberlegierungen von 600, 700, 800, 900 und 1000 Tausendstel Goldgehalt, die in weißem Karton eingebettet und von einem schwarzen Rande umzogen sind.

Zu solchem Vergleiche dienen auch nach Goldschmidt (Zsch. analyt. Chem. 17, 142 und Berg- und Hüttenm. Ztg. 1878, S. 208) Plättchen von Gold-Silberlegierungen, welche in größerer Zahl (mit allmählich steigendem Goldgehalte) auf einer Porzellanplatte aufgeklebt sind.

In einer Legierung mit 56 Proz. Silber ist der Goldgehalt nicht mehr durch die Farbe zu erkennen, sie ist weiß; 2 Proz. Silber ändern die tiefgelbe Goldfarbe schon in messinggelb um.

Tiefgelbe Legierungen erfordern das $2^1/_2$—3-fache, hellgelbe das Doppelte und weiße das gleiche Gewicht Silberzusatz oder Quartationssilber. Schätzt man z. B. durch den Vergleich mit den Musterkörnern den Goldgehalt der Legierung als zwischen 7 und 800 Tausendstel liegend, so ergibt sich die für die gewöhnliche Einwage (250 mg) nötige Menge Quartationssilber aus folgendem: Zwischen 7 und 8 liegend wird als 7 gerechnet. Demnach sind in 250 mg der Legierung $0{,}7 \times 250 =$ 175 mg Gold und 75 mg Silber enthalten. 175 mg Gold erfordern $3 \times 175 = 525$ mg Quartationssilber, 75 mg Silber sind schon in der Legierung enthalten und werden in Abzug gebracht, sind also 450 mg Probesilber einzuwägen und mit der Legierung abzutreiben.

Sollte die Schätzung zu niedrig ausgefallen sein, die Legierung genau 800 Tausendteile Gold enthalten, so würde selbst in diesem Falle die Einwage von 450 mg Quartationssilber noch zur vollkommenen Scheidung ausreichen, da Gold und Silber dann im Verhältnisse $200 : (450 + 50) = 1 : 2{,}5$ stehen.

Man wendet jetzt allgemein das $2^1/_2$fache Gewicht des Goldes an Quartationssilber an.

Aus weißen Legierungen mit nicht erkennbarem Goldgehalte, die man mit dem gleichen Gewichte Silber legiert hat, erhält man nur dann zusammenhängendes Gold bei der Quartation, wenn der Goldgehalt der Legierung nicht erheblich unter 500 Tausendstel beträgt. Andernfalls bleibt pulveriges Gold zurück, das mehr Sorgfalt beim Dekantieren und Ansammeln verlangt.

b) Für kupferhaltige Legierungen.

Für silberfreie Legierungen ist die Strichprobe, der Vergleich mit Nadeln aus Gold-Kupferlegierungen mit bekanntem Feingehalte anwendbar. Schon geringe Gehalte von Silber, Zink etc. in der Gold-Kupferlegierung beeinflussen aber die Farbe der Legierung sehr erheblich.

Die gewöhnliche Vorprobe besteht in einem Abtreiben von 100 bis 250 mg der Legierung mit dem 16—32-fachen Gewichte Probierblei (je nach der Höhe des Kupfergehaltes) auf der Münzkapelle wie bei der Silberfeinprobe S. 133, jedoch bei etwas höherer Temperatur, weil Kupfer bei Gegenwart von Gold schwerer vollkommen oxydiert wird. Aus dem Gewichtsverluste ergibt sich der Gehalt an Kupfer und sonstigen unedlen Metallen, durch Vergleichen des Kornes mit den Musterkörnern ermittelt man (wie oben) die Menge des Quartationssilbers, welches bei der Hauptprobe zusammen mit der Legierung abgetrieben wird.

B. Die Hauptprobe.

Röllchenprobe.[1]) (Nach dem Wiener Münzvertrage von 1857.) Diese besonders von Kandelhardt ausgebildete Methode setzt die annähernde Bestimmung des Gold-, Silber-, Kupfergehaltes durch die Vorprobe voraus.

Von den ausgeplatteten Granalien oder Aushieben (Ober- und Unterprobe von Barren) wägt man auf der Münzwage zweimal genau je 250 mg ab, dazu das Quartationssilber in der berechneten Menge, macht daraus mit Briefpapier oder Probierbleifolie 2 möglichst kleine Skarnitzel, legt diese und dazu die nötigen Bleischweren (in Form von Kugeln oder Halbkugeln) auf ein kleines Probenblech und geht damit an den starkgeheizten Münzofen, in dem abgeätmete Münzkapellen in grösserer Anzahl stehen.

Man stellt 2 Kapellen in der Mitte der Muffel neben einander, trägt das Blei ein, läßt dasselbe in der geschlossenen Muffel antreiben, setzt dann vorsichtig die Skarnitzel ein, schließt, öffnet nach dem Antreiben und verfährt ganz wie bei der Silberfeinprobe. Federglätte soll nicht auftreten. Des höheren Schmelzpunktes des Goldes wegen muß stärkere Hitze als für Silberproben angewendet werden.

Das Innehalten der „richtigen“ Temperatur beim Abtreiben ist von großem Einflusse auf den Ausfall der Proben.

James Prinsep, Oberwardein der Münze zu Benares, verwendete schon 1828 Legierungen aus Silbergold und Goldplatin zur Kontrole der Ofentemperatur. Erst seit der in den letzten Jahren erfolgten Einführung des thermoelektrischen Pyrometers von Le Chatelier (vgl. Bd. I, S. 202ff.) konnten durch genaue Versuche „Normaltemperaturen“ für das Probieren der Goldlegierungen von verschiedenen Feingehalten ermittelt werden.

---

[1]) Kerl, Metallurgische Probierkunst, II. Aufl., S. 367ff.

T. Kirke Rose von der Königlichen Münze zu London, Verfasser der Metallurgy of Gold, hat hierüber zuerst umfassende Versuche ausgeführt und darüber[1]) im Journ. Chem. Soc. 1893, S. 707 berichtet. Nach ihm soll die mittlere Temperatur der Muffel beim Abtreiben 1060—1065° C. betragen; je 5° C. darüber bedingen einen Goldverlust von 0,01 pro mille.

Neuerdings hat sich W. Witter (Chem.-Ztg. 1889, No. 49), Hamburg, eingehend mit Untersuchungen, betreffend den Einfluss der Temperatur auf die Genauigkeit der Goldprobe beschäftigt. Er ermittelte als geeignetste Temperatur für das Abtreiben von Münzgold (900 Gold, 100 Kupfer) 930° C., reines Gold 950—960° und Gold mit geringem Platingehalte 1000—1010° C.

Die abgeblickten Proben werden nach vorn gezogen und nach dem Erstarren der Legierung, wobei ein schwaches Einsinken der Wölbung auftritt, herausgenommen. Man sticht die Körner mit der Kornzange aus, bürstet sie unten ab und wiederholt dies unter abwechselndem starken seitlichen Drücken der Körner mit der Kornzange, bis die Unterseite vollständig von Kapellenmasse befreit ist.

Hierauf folgt das Ausplatten auf dem Amboß mit dem polierten Stahlhammer, Ausglühen des ausgeplatteten Korns auf einem flachen Tonscherben in der Muffel bis zur Rotglut, Strecken durch Auswalzen, wobei keine Kantenrisse auftreten dürfen, Ausglühen der Lamelle, Stempeln mit Zahlen, Zusammenrollen über einen dicken Glasstab und Lockern des festaufgerollten Löckchens.

Bei einer Einwage von 250 mg Barrengold und 562,5 mg Quartationssilber, abgetrieben mit 4 g Blei (Berliner Münze) hat die Lamelle ca. 25 mm Länge, 12 mm Breite und 0,5 mm Dicke.

Die nachstehenden Abbildungen Fig. 59 (aus Rose, Met. of Gold, III. Edit. S. 475) stellen Korn, Lamelle, Röllchen und geglühtes Goldröllchen in natürlicher Grösse dar, erhalten aus der in der Londoner Münze üblichen Einwage von 500 mg Gold u. s. w.

Die so vorbereiteten Röllchen werden nunmehr, jedes für sich oder auch 2 zusammen, im Goldkochkolben mit Salpetersäure ausgekocht.

Solche langgestreckten Kolben aus gut gekühltem Kaliglase (oder Jenenser Glas) sind etwa 200 mm lang, in der Bauchung 50 mm und am Ende des Halses 20 mm weit. Sie werden mit 20 ccm reiner Salpetersäure (1,2 spez. Gew.), die vollkommen frei von Chlor, salpetriger Säure und Selensäure ist, beschickt, auf einem Goldscheidestativ (Fig. 60) über einem Kranzbrenner nahezu bis zum Sieden der Salpeter-

[1]) Siehe auch Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1894, S. 16 und Rose, Metallurgy of Gold, London 1898, S. 472 u. f.

säure erhitzt, die Röllchen eingetragen, dann wird gekocht und das Kochen noch 10 Minuten nach dem Verschwinden der Dämpfe von salpetriger Säure fortgesetzt.

Man nimmt dann die Kolben mit einer federnden, mit Kork gefütterten Holzklemme von dem Stativ, gießt die saure Silberlösung vorsichtig in ein Porzellangefäß ab, dekantiert einmal mit heißem, destilliertem Wasser, gießt ca. 20 ccm heiße, reine Salpetersäure (1,3 spez. Gew.) hinein und kocht damit 15—20 Minuten, um noch im Gold enthaltenes Silber möglichst vollständig in Lösung zu bringen; dies gelingt bis auf einen Rückhalt von 0,1—0,14 Proz. Zur Vermeidung des

Fig. 59.

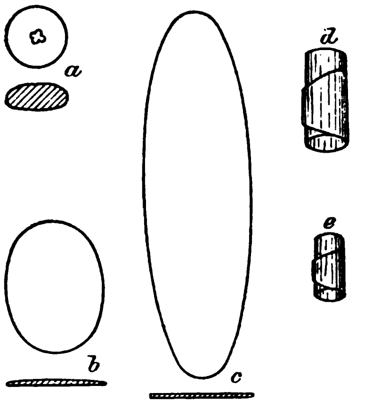
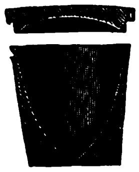


Fig. 60.



Fig. 61.



„Stoßens" der sich konzentrierenden Salpetersäure gibt man beim zweiten Auskochen ein Stückchen Holzkohle, eine verkohlte Erbse oder ein verkohltes Pfefferkorn in den Kolben.

Es wird wieder dekantiert und dies zweimal mit heißem, destilliertem Wasser wiederholt, wobei man den schräg gehaltenen Kolben aus einer Glaskanne mit langem Halse jedesmal bis oben füllt.

Alsdann füllt man den Kolben nochmals mit heißem Wasser, stülpt einen kleinen, glattwandigen Goldglühtiegel (Fig. 61) darüber und kippt langsam um. Das sehr zerbrechliche dunkelbraune Gold-

röllchen sinkt in den Tiegel; man lüftet den Kolben allmählich, wobei Luftblasen für das ausfließende Wasser in den Kolben treten, zieht ihn nach der Seite fort und läßt das Wasser in ein Becherglas fließen. Aus dem Tiegel gießt man schnell möglichst viel Wasser ab, entfernt den Rest durch einen Streifen Fließpapier, ohne dabei das Gold zu berühren, bedeckt den Tiegel, trocknet ihn 5 Minuten vorn an der Muffel und erhitzt ihn dann in der Muffel selbst in 1—2 Minuten zur hellen Rotglut. Hierdurch schrumpft das Gold etwa auf $^1/_3$ des Volumens des ausgekochten Röllchens zusammen, wird goldgelb, metallischglänzend und bekommt Zusammenhang. Die aufgestempelte Zahl ist deutlich zu erkennen. Man schüttet die Röllchen in halbkugelförmige Porzellanschälchen nnd wägt sie bis auf 0,1 bezw. 0,5 mg genau aus. Von Ober- und Unterprobe wird der Durchschnittsgehalt als Gehalt des betreffenden Barrens angenommen.

Zum gleichzeitigen Auskochen einer großen Anzahl (bis 100 Stück) von Proben dient in den englischen Münzen, der Berliner Münze u. a. m. der sehr praktische Platinapparat der Londoner Platinfirma Johnson, Mathey & Co. (siehe Kerl, Metallurgische Probierkunst. 2. Aufl., S. 374).

Die Röllchenprobe gibt nach Rose bei sorgfältiger Ausführung ein so genaues Resultat, daß die unvermeidlichen Fehler $\pm$ 0,02 pro 1000 nicht übersteigen; dies wird auch durch die sehr sorgfältigen Untersuchungen von W. Witter (Chem.-Ztg. 1899, No. 49) bestätigt. Es gleicht der ständige Silberrückhalt von 1,2—1,4 pro mille in den Röllchen die unvermeidlichen Goldverluste durch Kapellenzug und Verflüchtigung ziemlich genau aus.

Um größere Goldverluste (entstanden durch zu heißes Abtreiben, Auflösung von Gold etc.) sofort zu erkennen, macht man nicht selten Gegenproben (Checkproben) mit ganz reinem Gold, das man mit ebenso viel Silber und Probierblei wie die Probe selbst und gleichzeitig mit derselben abtreibt u. s. w.

Solches „Probegold“ wurde in der Londoner Münze von Roberts-Austen[1]) nach folgendem Verfahren hergestellt: Von sehr hochhaltigem Golde herrührende Löckchen wurden in Königswasser gelöst, der Überschuß davon durch Abdampfen entfernt und Platin durch Zusatz von Chlorkalium und Alkohol zur konzentrierten Lösung ausgefällt. Die abfiltrierte Goldlösung wurde nach starkem Verdünnen mit destilliertem Wasser (15 g Gold in 4,5 Liter Flüssigkeit) zur Abscheidung des Chlorsilbers 3 Wochen stehen gelassen, abgehebert, das Gold aus 45 Litern Lösung innerhalb 4 Tage durch vielfache kleine Zusätze reiner Oxalsäure und mäßiges Erwärmen als schwammiges Metall abgeschieden,

[1]) Vierter Jahresbericht der Londoner Münze, 1873, S. 46.

wiederholt mit Salzsäure, destilliertem Wasser und Ammoniak digeriert, mit destilliertem Wasser ausgewaschen, getrocknet, im Tontiegel mit Kaliumbisulfat und Borax geschmolzen und in eine Steinform gegossen. Cabell Whitehead (Eng. and Mining Journ. 1899, 68, 785 und Repert. Chem.-Ztg. 1900, 30) dampft die Goldchlorid-Lösung zur Trockne ab und löst den Rückstand unter Zusatz einiger ccm Bromwasserstoffsäure in Wasser auf und verdünnt die Lösung von 10 g Gold zu 1,5 Liter. Aus der vollkommen geklärten, abgeheberten Lösung wird das Gold durch Einleiten von SO_2 gefällt, nochmals gelöst und wie vorher behandelt, gewaschen, getrocknet und mit Borax und Salpeter eingeschmolzen.

Eine wesentliche Verbesserung der Münzprobe rührt vom Münzwardein Bock (Chem.-Ztg. 1897, 973; 1898, 358; 1899, No. 49) in Hamburg her. Er vermeidet die mit Goldverlusten verbundene Kupellation, indem er die Probe hochhaltigen „bankfähigen" Goldes in einem kleinen Graphittiegel mit dem nötigen Silber legiert, das Korn ausplattet, nochmals einschmilzt, das dann hergestellte Röllchen in gewöhnlicher Weise zweimal mit Salpetersäure auskocht und den geringen Silberrückhalt elektrolytisch, unter Benutzung sehr verdünnter Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 von 1,2 spez. Gew.: 5 Vol. H_2O) als Elektrolyten, durch 10 Minuten lange Einwirkung eines Stromes von höchstens 1 Ampère pro qdm bezogen auf die negative Elektrode, eine Platinschale, in Lösung bringt.

Die Prüfung dieses Verfahrens im Hamburgischen Staatshüttenlaboratorium (durch Witter & Bock) gab vorzügliche Resultate. Leider eignet es sich nicht für sprödes Gold, das sich auch in der Legierung mit Silber gewöhnlich weder strecken noch walzen läßt, dagegen ist es sehr brauchbar für geschmeidiges Gold und geschmeidige Gold-Silber-Kupferlegierungen.

Einfluſs der Platinmetalle auf die Münzprobe. Platin und Platinmetalle sind im Münzgolde häufig enthalten und recht unerwünscht; Gold mit einem höheren Gehalte davon wird nicht von den Münzen gekauft.

Geringe Mengen Platin im Golde geben sich beim Abtreiben ohne Zusatz von Silber an der rauhen, krystallinischen Oberfläche des Kornes, ein größerer Platingehalt durch graue Farbe des Kornes zu erkennen. Man trennt das Platin vom Gold durch Kupellieren des aus der Probe erhaltenen Röllchens mit dem achtfachen Gewichte Silber und Blei, Auskochen mit HNO_3, Wägen des Staubgoldes, Wiederholen des Legierens mit Silber, Auskochens u. s. w., bis Gold von konstantem Gewicht erhalten wird[1]).

---

[1]) Cl. Winkler, Löslichkeit von Platinsilber in Salpetersäure. Zsch. analyt. Chemie 1874, S. 369.

Nach Přiwoznik (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1895, 325) geht Platin bis zu 2 Proz. vom Goldgewicht mit dem Silber in die salpetersaure, farblose Lösung, die durch Spuren von Palladium weingelb, durch mehr davon bräunlich bis rotbraun gefärbt wird.

Beim direkten Abtreiben mit dem Zusatze von Quartationssilber geben sich nach Přiwoznik selbst 20 Proz. Platin nicht an der Beschaffenheit des Kornes zu erkennen, wohl aber am Aussehen des aus einer solchen Legierung erhaltenen fertigen Goldröllchens.

Nach John Spiller (Journ. Chem. Soc. 71, 118; Chem.-Ztg. 1897, 477) ist heiße Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 das beste Lösungsmittel für Platinsilber; sie löst mit dem Silber 0,75 bis 1,25 Proz. Platin auf. Schwache Säure (1,2 spez. Gew.) löst nur 0,25 Proz. Platin; stärkste Säure ist ungeeignet, veranlaßt Abscheidung von Platinschwarz.

Palladium kann nach Přiwoznik keine Veranlassung zu groben Fehlern bei Goldproben geben, da sich selbst eine Legierung aus 102 Teilen Palladium und 1250 Teilen Silber in starker Salpetersäure vollkommen und mit rotbrauner Farbe auflöst.

Iridium im Gold gibt beim Abtreiben (mit Silber und Blei) rauhe, schwarzgefleckte Körner, aus welchen rauhe, blasige, dunkelgrau bis schwarz gefleckte Goldröllchen erfolgen, welche in den aufgeplatzten Blasen Iridium erkennen lassen.

Iridium und Osmiumiridium werden gewöhnlich in den Scheideanstalten vor dem Affinieren (mit Schwefelsäure) des mit dem doppelten bis dreifachen Gewichte Silber legierten Goldes dadurch aus der Legierung entfernt, daß man sie nach dem Umrühren $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden im Tiegel stehen läßt. Iridium und Osmiumiridium gehen auf den Boden.

Rhodium läßt den Goldgehalt zu hoch finden. Iridium und Rhodium bleiben fast vollständig ungelöst, wenn man die betreffenden Goldröllchen mit Königswasser behandelt.

Ruthenium gibt dem abgetriebenen Korne große Neigung zum Spratzen. Nach dem Erkalten ist es an den nicht gespratzten Stellen grauschwarz angelaufen und blau und grün schillernd.

Osmium geht als Überosmiumsäure beim Abtreiben fort.

Güldisch-Probe oder Staubprobe für Gold-Silber-Kupferlegierungen und goldhaltiges Silber.

Man treibt 2×0,5 g der Legierung mit dem 16—32-fachen Gewichte Probierblei ab, ermittelt durch den Verlust den Gehalt der Legierung an unedlen Metallen, legiert das Korn, wenn nötig, mit Silber und scheidet durch Auskochen mit Salpetersäure u. s. w.

In kupferreichen Gold-Silberlegierungen bestimmt man nach C. Whitehead und Titus Ulke (Chem.-Ztg. 1898, Rep. S. 69) in den amerikanischen Münzen und in großen New-Yorker Handels-

laboratorien die Edelmetalle in folgender Weise: 10 g der Probe werden mit 100 ccm Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) durch Kochen gelöst, die Lösung zu 300 ccm verdünnt, das Gold auf einem Filter gesammelt, dieses getrocknet, 2,5 g Kornblei auf das Filter geschüttet, zusammengerollt, das kleine Paket in schon auf einem Ansiedescherben eingeschmolzenes Blei (5 g) eingetaucht, nach kurzem Ansieden ausgegossen, der König entschlackt und abgetrieben.

Das heiße Filtrat vom Gold wird mit einer hinreichenden Menge Kochsalz versetzt und dann durch Druckluft heftig aufgerührt. Bei mehr als 0,06 Proz. Silber in der Legierung ballt sich das Chlorsilber in 30 Minuten gut zusammen. Wegen der Goldspuren wird durch ein doppeltes Filter abfiltriert und 2,5 g Kornblei in das Filter gegeben.

Man trocknet es auf einem Ansiedescherben oberhalb der Muffel, läßt dann das Papier in der Muffel veraschen, gibt 15 g Blei und 0,5 g Borax hinzu und siedet bei niedriger Temperatur an. Der auf ein Gewicht von etwa 4 g verringerte Werkbleikönig wird abgetrieben, das gewogene Korn geschieden.

Randolph van Liew (Eng. and Mining Journ. 1900, 69, 469 u. 498; Repert. Chem.-Ztg. 1900, 147) sucht den Gold-Verlust bei der Lösung von edelmetallhaltigem Kupfer in Salpetersäure durch Abkühlung zu verringern. 1 Probiertonne (29,166 g) Späne werden mit 350 ccm Wasser und 100 ccm Salpetersäure (1,42) bei gewöhnlicher Temperatur behandelt; die Lösung ist erst in 24 Stunden beendigt. Dann wird Luft durch die Lösung geblasen, 2—4 ccm Normalkochsalzlösung zugesetzt, der Niederschlag nach 12 Stunden auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. In das getrocknete Filter werden 4—6 g Probierblei gegeben, das Filter auf einem Ansiedescherben außerhalb der Muffel verascht und das Ansieden mit Zusatz von 3—4 g Glätte und 3—4 g Boraxglas ausgeführt. Darauf Kupellation und Scheidung. Während die Gold-Verluste beim Auflösen des Materials in heißer Salpetersäure 28,9—51,9 Proz. betrugen, werden sie nach diesem Verfahren auf 0,85—1,98 Proz. verringert.

Von Blicksilber löst man nach Lindemann (Zsch. analyt. Chem. **16**, 361) 10 g in einem langgestreckten Kolben in 80—100 ccm HNO_3 (1,2 spez. Gew.), dekantiert die Silberlösung in einen Literkolben, kocht das Staubgold nochmals mit Salpetersäure, dekantiert wieder, wäscht wiederholt mit heißem, destilliertem Wasser, vereinigt alle Waschwässer in dem Literkolben, sammelt das Gold im Tontiegelchen, trocknet, glüht und wägt.

Die Silberlösung kühlt man auf Zimmertemperatur ab, verdünnt genau auf 1 Liter, nimmt davon 100 ccm (entsprechend 1 g Einwage) und titriert das Silber darin mit Rhodanammonium nach Volhard (siehe „Silber“ S. 139).

Zinn- und zinkhaltige Goldlegierungen werden nach Oehmichen (Zsch. angew. Chem. 1895, 133) mit der 20-fachen Menge Probierblei und $^1/_4$ der Einwage Borax 3 Minuten lang angesotten, das Werkblei abgetrieben u. s. w.

Quartation mit Kadmium nach Balling (Oest. Zsch. 1879 No. 50; 1881 No. 3). Diese viel angewendete Methode läßt sich ohne Abtreiben in der Muffel ausführen und gestattet außerdem eine genaue Bestimmung des Silbers in ein und derselben Probe.

Nach Kraus (Dinglers Jn. **236**, 323; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1880, S. 219) gibt sie in der folgenden Modifikation richtige Resultate: Man schmilzt in einem kleinen Porzellantiegel über der Gas- oder Spiritusflamme etwa 3 g Cyankalium ein, trägt 250 mg der Legierung (Münzgold) und das $2^1/_2$-fache Gewicht Kadmium ein, schwenkt nach dem Einschmelzen desselben um, wobei eine silberweiße und wie Quecksilber bewegliche Legierung entsteht. Nach dem Erkalten spült man das Cyankalium mit Wasser fort, bringt das Korn (bei doppelter Einwage beide Körner) in einen Goldscheidekolben, übergießt mit Salpetersäure (1,2 spez. Gew.), setzt eine verkohlte Erbse hinzu und erhitzt andauernd, bei Feingold-Einwage bis zu 1 Stunde. Alsdann wird dekantiert, einmal mit heißem Wasser gewaschen, 10 Minuten mit stärkerer Salpetersäure (1,3) ausgekocht, dekantiert, mit heißem Wasser gewaschen und 5 Minuten mit Wasser ausgekocht, abgegossen, der Kolben mit Wasser gefüllt, das Gold (beide Körner) in einem Goldglühtiegel (Tontiegelchen) gesammelt, getrocknet, geglüht und die Körner einzeln oder zusammen gewogen.

Hat man die abgegossenen Säuren und die Waschwässer gesammelt, so kann man daraus (nach dem Eindampfen) das Silber als Chlorsilber fällen oder den Silbergehalt durch Titration nach Volhard ermitteln. Die Kadmiumlegierung ist spröde, läßt sich nicht ausplatten, deshalb ist langes Auskochen des Kornes mit HNO_3 notwendig, ebenso zuletzt Auskochen mit Wasser zur Entfernung eines Rückhaltes von Kadmiumnitrat.

v. Jüptners Methode (Zsch. anal. Ch. **18**, 104 und Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1879, S. 187), Legieren mit dem 3—4-fachen Gewichte Zink unter einer Decke von Kolophonium, Auskochen der Zinklegierung mit HNO_3 u. s. w. ist durch die Ballingsche Methode verdrängt worden.

Goldbestimmung in verschiedenen Legierungen. Kupferreiche Legierungen probiert man am besten auf nassem Wege (siehe S. 165). Solche mit geringem Kupfergehalte treibt man nach Kerl mit Zusatz von Silber (etwa dem 3-fachen des vermutlichen Goldgehaltes) ab, weil sonst etwas Kupfer im Goldkorne bleibt.

Aus Goldamalgam destilliert man nach Kerl das Quecksilber ab (Kaliglasretorte) und siedet den Rückstand von schwammigem Gold bei ganz langsam steigender Temperatur mit dem 8-fachen Gewichte Probierblei an.

Blei- und Wismut goldlegierungen werden direkt abgetrieben, arme vorher konzentriert.

Goldhaltiges Antimon wird nach Smith (Chem. News 1893, 67, 195) in folgender Weise probiert: 500 Grains (à 0,0648 g) gepulvertes Antimon werden im Tiegel mit 1000 Grains Glätte, 200 Grains Salpeter und 200 Grains Soda im Windofen $^1/_4$ Stunde in dunkler Rotglut geschmolzen, die Schmelze in einen Einguß entleert, der König abgetrieben. Die Schlacke von der Tiegelschmelzung wird mit 500 Grains Glätte und 20 Grains Holzkohlenpulver eingeschmolzen, der Bleikönig ebenfalls abgetrieben.

Legierungen von Gold mit Platin und Platinmetallen siehe unter „Platin" S. 172.

Elektrolytische Goldbestimmungen[1]) werden selten ausgeführt.

Goldähnliche Legierungen geben nach R. Weber auf der mit Alkohol und Äther gereinigten Oberfläche beim Betupfen mit einer konzentrierten Lösung von Kupferchlorid einen schwarzen Fleck; Goldlegierungen und selbst sehr schwach vergoldete Metalle werden hierbei nicht verändert. Lösungen von Höllenstein und Goldchlorid wirken ebenso. Auf dem Probiersteine verschwindet das Abgeriebene, der Strich, von goldähnlichen Legierungen beim Betupfen mit starker Salpetersäure.

Sehr schwache Vergoldung gibt sich noch zu erkennen, wenn man nach R. Finkener ein 0,1—1,5 g wägendes, mit Alkohol und Äther abgespritztes Stück der betreffenden Legierung in einem Becherglase mit 0,5—10 ccm reiner Salpetersäure (1,3 spez. Gew.) übergießt. Es zeigen sich dann sehr bald Goldflitterchen auf dem Boden und auf der Lösung schwimmend.

Behandelt man einen feuervergoldeten Gegenstand in derselben Weise, so erscheinen die mehr zusammenhängenden stärkeren Goldflitter auf der Unterseite rauh und dunkler gefärbt.

Platin.

Platinerze, das Metall selbst, die Platinmetalle und ihre Legierungen kommen sehr selten zur Untersuchung in chemisch-technischen Laboratorien.

Zum Zwecke der Gehalts- und Wertermittelung werden sie fast ausschließlich in den Laboratorien der Platinfirmen (in Petersburg, Hanau, Frankfurt a. M., Paris, London, New-York) analysiert, zu denen ja

---

[1]) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., Berlin, Julius Springer, 1897.

auch die schadhaft gewordenen Platinapparate der Schwefelsäurefabriken, der Laboratorien u. s. w. zum Zwecke der Umarbeitung zurückgelangen.

Die genaue Trennung der einzelnen Platinmetalle voneinander ist bekanntlich zur Zeit noch mit vielen Schwierigkeiten verknüpft.

Rohmaterialien für die Darstellung des Platins und der Platinmetalle sind:

1. das natürliche, gediegene Platin, welches durch Waschprozesse aus dem Seifengebirge gewonnen wird und gewöhnlich von Gold, Osmium-Iridium und vielen spezifisch schweren Mineralien (Chromeisenstein, Titaneisen, Magnetit, Zirkon, Spinell, etc.) begleitet ist;

2. der Sperrylith, $Pt As_2$, mit wenig Rhodium und Antimon, kommt nur in Kanada zusammen mit Nickelerzen vor;

3. die bei der Affination von Gold-Silber-Legierungen und die bei der elektrolytischen Scheidung und Reinigung des Goldes erhaltenen Platinmetalle;

4. in den 30er bis 50er Jahren des 19. Jahrhunderts geprägte und kurze Zeit im Verkehr gewesene russische Platinmünzen in 3-, 6- und 12-Rubelstücken.

Das Rohplatin (Waschplatin) enthält nach Kerl[1]) durchschnittlich 80—86 Proz. Platin, 1—8 Proz. Iridium, 1—8 Proz. Osmium-Iridium, 0,25—2,0 Proz. Palladium, 0,4—3 Proz. Rhodium und Rhutenium, 5—13 Proz. Eisen und Kupfer und 1—4 Proz. Sand. Im uralischen Platinerz beträgt der Gehalt an Iridium, Rhodium und Palladium zusammen meist 4—5 Proz. und der hauptsächlich aus Osmium-Iridium bestehende Rückstand vom Lösen mit Königswasser ca. 8 Proz.

Gute Erze besitzen gewöhnlich das spez. Gewicht 16—17; größere, von Chromeisenstein etc. durchwachsene Stücke sind erheblich leichter. Verf. ermittelte das spez. Gew. eines derartigen Stücks Eisenplatin von Nischne-Tagilsk zu 12,304.

Probiermethoden für Erze. (Ausführliches in Muspratt-Stohmanns Chemie 4. Aufl., Bd. VII.) Ursprünglich wurden die Erze nur auf nassem Wege probiert und auch verarbeitet, jetzt bestehen beide Prozesse in einer Kombination trockener und nasser Methoden.

A. Untersuchung von Platinsand auf trockenem Wege nach Deville und Debray[2]).

1. Sandgehalt (Quarz, Chromit, Titaneisen, etc.). Man schmilzt mehrere Durchschnittsproben von je 2 g mit 7—10 g Feinsilber unter

[1]) Muspratts Chemie, 4. Aufl., VII (1898), S. 260.

[2]) Ann. Chim. Phys. t. **56**, p. 385. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1860, S. 256.

einer Decke von 10 g Borax in kleinen, glattwandigen Tontiegeln (Goldglühtiegeln) erheblich über Silberschmelzhitze ein, rührt den Borax mehrfach mit einem tönernen Pfeifenstiele um, läßt erkalten und trennt Borax und Tiegelmasse vollständig von dem Regulus, wenn nötig durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Flußsäure.

Die Differenz der Gewichte von Erz + Silber und dem Gewichte des Regulus gibt das Gewicht des Sandes.

2. Goldgehalt. Eine Durchschnittsprobe von 10 g wird einige Stunden hindurch mit mehrfach erneuten kleinen Quecksilberzusätzen gekocht und mit heißem Quecksilber ausgewaschen. Man filtriert die vereinigten Quecksilberportionen durch ein Papierfilter mit durchlochter Spitze, destilliert das Quecksilber aus einer kleinen Glasretorte ab, glüht den Rückstand von schwammigem Gold stark und wägt ihn. Man findet so den Goldgehalt ziemlich genau, meist unbedeutend zu niedrig.

[Nach W. Dupré[1]) löst sich in Platinschalen elektrolytisch gefälltes Gold leicht in einer mit Chromsäure gesättigten Kochsalzlösung auf, ohne daß Platin dabei angegriffen wird, was Classen bestätigt. Dieses Lösungsmittel für Gold dürfte demnach für die Bestimmung des Goldgehaltes in Platinerzen geeignet sein.]

3. Platingehalt. 50 g Erz, gemischt mit 75 g Probierblei und 50 g reinem Bleiglanz, werden in einem hessischen Tiegel eingeschmolzen, eine Decke von 15 g Borax gegeben, mit einem tönernen Pfeifenrohre so lange umgerührt, bis alle Körner gelöst sind, allmählich auf Silberschmelzhitze gebracht, 50 g Glätte eingetragen und kurze Zeit noch stärker erhitzt. Die Platinmetalle (außer Osmium-Iridium) legieren sich mit dem Blei, Osmirid sammelt sich auf dem Boden an. Das durch die Einwirkung des geschmolzenen Schwefelbleies (Bleiglanz) entstandene Schwefelkupfer und Schwefeleisen wird durch die zuletzt zugegebene Glätte oxydiert und die Oxyde verschlackt. Wenn keine schweflige Säure mehr entweicht, läßt man den Tiegel erkalten, entschlackt den ca. 200 g wiegenden König und sägt den untersten Teil (etwa $^1/_{10}$ vom Ganzen) ab und wägt das Abgesägte. Die Hauptmenge der spröden Bleilegierung nebst den Sägespänen wird gewogen, gepulvert und ein Neuntel davon auf der Kapelle abgetrieben.

Hierbei verbleibt ein sehr bedeutender Bleirückhalt von mindestens 6—7 Proz. beim Platin, den man nach Deville und Debray im kleinen Kalkofen durch oxydierendes Schmelzen mittels der überschüssigen, Sauerstoff enthaltenden Knallgasflamme vollständig entfernt.

Um dies zu umgehen, kann man das bleihaltige Platin mit dem 5—6-fachen, genau gewogenen Gewichte Silber und Zusatz von Probier-

---

[1]) Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse, 4. Aufl., S. 189.

blei bei hoher Temperatur in der Muffel abtreiben. Die Gewichtszunahme des Silbers gibt den Platingehalt von einem Neuntel der Masse an, mit 9 multipliziert den der ganzen oberen Partie der Bleiplatinlegierung.

(Die zu dünnem Blech ausgewalzte Silber-Platinlegierung kann durch längeres Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure geschieden werden.)

Der abgesägte untere Teil, ein Zehntel des großen Blei-Platinregulus, wird zerstoßen, mit der zehnfachen Menge Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) und ebenso viel Wasser zur Auflösung des Bleies längere Zeit erwärmt, der aus Osmiridkörnchen und -blättchen und Platinschwarz bestehende Rückstand mit heißem salpetersaurem Wasser und zuletzt mit reinem heißem Wasser durch Dekantieren vollständig ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Dann löst man das Platin daraus mit heißem Königswasser auf, wäscht, trocknet und wägt das unveränderte Osmium-Iridium.

Man findet so den Gesamtgehalt an Platin (nebst Platinmetallen) und an Osmium-Iridium.

Das im Erz enthaltene reine Platin beträgt 4—5 Proz. weniger als gefunden, da das Platin im russischen Platinerze sehr konstant mit 4—5 Proz. der übrigen Platinmetalle legiert ist, während der Gehalt an Osmium-Iridium erhebliche Schwankungen aufweist.

B. Nasse Proben für Erze.

In der Petersburger Münze werden 5—10 g goldfreies Erz mit mehrfach erneuertem Königswasser [1 Vol. HNO_3 (1,34 spez. Gew.) und 3 Vol. Salzsäure (1,18 spez. Gew.)] 8—10 Stunden hindurch in einer Porzellanschale digeriert, bis keine gelbe Lösung mehr entsteht. Die durch Eindampfen etwas konzentrierte Lösung von Pt, Ir, Pd, Rho etc. wird mit konzentrierter Salmiaklösung versetzt, der durch Iridium rotgefärbte Niederschlag auf ein Filter gebracht, mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht. Durch lange fortgesetztes Digerieren des Ir-haltigen Platinschwammes mit stark verdünntem Königswasser (1:4—5) bei 40° C. geht nur Platin in Lösung. Aus der Differenz zwischen dem Gewichte des Ir-haltigen Platinschwammes und des Iridiums erfährt man das ausgebrachte reine Platin.

Nach dem sehr empfehlenswerten Verfahren von Hess (Dingl. Journ. 133, 270) schmilzt man das Erz mit dem vierfachen Gewichte Zink, behandelt die sehr fein gepulverte Legierung anfangs mit schwacher, dann mit starker Schwefelsäure zur Lösung des Zinks, löst darauf Kupfer und Blei durch Salpetersäure und behandelt den ausgewaschenen

Rückstand mit Königswasser. Die Ausfällung des Platins u. s. w. geschieht wie oben.

Miller[1]) (Muspratt, 4. Aufl. VII, S. 270 u. 271) siedet Platinerze mit Probierblei an, löst das Blei aus der Legierung durch fortgesetztes Erwärmen mit schwacher Salpetersäure von 1,05 spez. Gew., oxydiert den Rückstand durch Rösten und kocht ihn nochmals 10 Minuten mit Salpetersäure. Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand wird als Platin (Rohplatin) gewogen. Enthält er Gold, so löst man dasselbe durch Erwärmen mit stark verdünntem Königswasser (1 : 5), filtriert die Platin-Goldlösung ab, verdampft zur Trockne, nimmt mit stark verdünnter Salzsäure auf, fällt das Gold durch Oxalsäure, filtriert, wäscht es aus, trocknet es und treibt es mit wenig Blei ab. Die Differenz der Gewichte des Rohplatins und des Rückstandes von der Behandlung mit Königswasser + dem Goldgewicht gibt das Gewicht des in Lösung gegangenen Platins.

Aus dem bereits mit schwachem Königswasser behandelten Rückstande löst man darauf das Iridium durch Erhitzen mit starkem Königswasser auf, wobei nur Osmium-Iridium zurückbleibt.

Aus goldhaltigen Erzen erhaltene Lösungen dampft man mit Salmiakzusatz auf dem Wasserbade zur Trockne, extrahiert das Chlorammoniumgoldchlorid mit absolutem Alkohol und fällt aus der vom Alkohol befreiten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung das Gold durch Eisenvitriol.

Der Rückstand von der Behandlung mit Alkohol wird getrocknet, der Salmiak verjagt, geglüht, das Platin daraus mit verdünntem Königswasser gelöst u. s. w.

Über elektrolytische Abscheidung des Platins siehe Classen, Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., S. 193.

Platinlegierungen.

1. Platin, Gold und Kupfer.

Man treibt die Legierung zur Entfernung des Kupfers mit dem 8—30-fachen Gewichte Blei bei hoher Temperatur ab, löst das ausgeplattete Korn in Königswasser, scheidet das Platin durch Eindampfen mit Salmiak als Platinsalmiak ab und fällt das Gold aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrate mit Eisenvitriol.

[1]) School of Mines Quart. (Columbia University, New-York) **17**, **26**; Berg- und Hüttenm. Ztg. 1896, S. 235.

2. Platin, Silber und Kupfer.

Abtreiben mit dem 8—30-fachen Gewichte Blei unter Zusatz von so viel Silber, daß auf 1 Teil Platin 5 Teile Silber[1]) in der Legierung enthalten sind. Hierzu muß der annähernde Platingehalt durch eine Vorprobe ermittelt worden sein. Das ausgeplattete Korn wird $^1/_4$ Stunde mit konzentrierter Schwefelsäure, das pulverige Platin darauf mit verdünnter Schwefelsäure und zuletzt mit Wasser ausgekocht. Man sammelt es im Tiegelchen wie das Staubgold bei der „Güldischprobe" S. 165. Einen Silberrückhalt bestimmt man durch Lösen in Königswasser, Abdampfen, Abfiltrieren des platinhaltigen Chlorsilbers, Lösen des letzteren in verdünntem Ammoniak und Ausfällung durch Übersättigen der Lösung mit Salpetersäure.

3. Platin, Silber und Gold (auch Kupfer und Osmium-Iridium).

200 mg der Legierung werden mit dem 8—30-fachen Gewichte Blei unter Zusatz von so viel Silber abgetrieben, daß auf 1 Tl. Gold 3 Tl. Silber in der neuen Legierung enthalten sind; das Kupfer ergibt sich aus der Differenz. Die Legierung wird ausgeplattet und unter wiederholtem Ausglühen gestreckt, ein Röllchen geformt, dieses nacheinander mit konzentrierter Schwefelsäure, verdünnter Schwefelsäure und Wasser ausgekocht und der Rückstand (Röllchen) nach dem Trocknen und Glühen gewogen. Das in der angewendeten Legierung (200 mg) enthaltene Silber ist gleich dem Verluste abzüglich des zugesetzten Silbers. Das Röllchen wird darauf mit viel Silber (mindestens dem 12-fachen Gewichte vom vermuteten oder durch Vorproben ermittelten Platingehalte) und Probierblei abgetrieben, ein neues Röllchen hergestellt, dasselbe zuerst mit Salpetersäure von 1,16 spez. Gew., dann mit etwas stärkerer (1,26 spez. Gew.) ausgekocht, wobei das Platin mit dem Silber in Lösung geht. (Über die Löslichkeit von Platin-Silberlegierungen in Salpetersäure siehe auch „Goldquartation" S. 165.)

Bei der Behandlung des aus Gold und Osmium-Iridium bestehenden Rückstandes mit Königswasser geht nur Gold in Lösung, das in bekannter Weise ausgefällt wird.

Ein etwas abgeändertes Verfahren teilt Oehmichen (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1901, S. 137; Chem.-Ztg. Repert. 1901, S. 104) mit.

Das Verhalten des Platins und der Platinmetalle bei der Goldprobe (Röllchenprobe) ist S. 164 erörtert worden.

Wiedergewinnung des Platins aus Platinrückständen von der Kaliumbestimmung siehe Bd. I, S. 527.

---

[1]) Riemsdijk, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1886, S. 213.

Quecksilber.

Das wichtigste **Quecksilbererz** ist der Zinnober, der im reinsten Zustande 86,21 Proz. Quecksilber enthält. Nicht selten findet sich in ihm metallisches Quecksilber in Tröpfchen eingebettet.

Eine eigentümliche Zinnobervarietät ist der Idrialit (Quecksilberbranderz) von Idria, ein Gemenge von Zinnober mit Idrialin (einem Kohlenwasserstoffe von der Formel C_6H_4, bis zu 75 Proz. im Idrialit enthalten), Schwefelkies, Ton und Gips. Auch das Quecksilberlebererz und das Stahlerz von Idria enthalten außer Zinnober Idrialin, Bitumen, und kohlige Substanzen in sehr schwankenden Mengen.

Die meisten sonstigen Quecksilbermineralien (Quecksilberhornerz oder Kalomel, Selenquecksilber, die Silberamalgame mit sehr abweichenden Quecksilbergehalten) kommen nicht in größeren Mengen vor und sind nicht Gegenstand chemisch-technischer Untersuchungen. Besonders zu erwähnen ist, daß in manchen ungarischen und tiroler Fahlerzen bis zu 17 Proz. Quecksilber vorkommt.

Am häufigsten wendet man bei der Untersuchung von Quecksilbererzen die schnell auszuführende Eschkasche Goldamalgamprobe an, die sehr befriedigende Resultate gibt. Destillationsproben, bei denen das Quecksilber als solches aufgefangen wird, sind fast nur als Betriebsproben in Anwendung, rein analytische Proben auf nassem Wege garnicht, doch wird der Quecksilbergehalt der Erze vereinzelt auf elektrolytischem Wege bestimmt.

Destillationsproben auf Quecksilber.

Durchschnittsproben im Gewichte bis zu 2 kg werden, mit dem halben bis dem ganzen Gewichte von schwarzem Fluß gemischt, in Steinzeugretorten oder eisernen Retorten oder Röhren bis zur hellen Rotglut erhitzt und die Quecksilberdämpfe durch Wasserkühlung verdichtet.

Recht gute Resultate gibt die im kleineren Maßstabe auszuführende Quecksilberbestimmung durch Destillation nach dem Verfahren von Heinrich Rose[1]). Die Quecksilberverbindungen (Zinnober, Kalomel, Sublimat, Sulfate etc.) werden in einer schwer schmelzbaren Verbrennungsröhre durch mäßiges Glühen mit reinem Ätzkalk zerlegt, die Quecksilberdämpfe durch Kohlensäure aus dem Rohre getrieben und durch Abkühlung verdichtet.

In das an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsrohr (30 bis 45 cm lang, 10—15 mm weit) bringt man zunächst eine 25—50 mm

---

[1]) Rose-Finkener, Handbuch der analyt. Chemie II, S. 187 u. f.

starke Schicht von grob gepulvertem Magnesit (besser als Kreide oder $NaHCO_3$), darauf die Mischung von Erz mit gebranntem Kalk, eine Schicht Ätzkalk und einen losen Asbestpfropfen. Das Ende des Rohres zieht man vor der Glasbläserlampe dünn aus und biegt es im stumpfen Winkel nach unten. Durch vorsichtiges Aufstoßen der horizontal gehaltenen Röhre wird die lose eingefüllte Beschickung verdichtet und Raum für die später entwickelte Kohlensäure geschaffen. Man legt das Rohr in den etwas geneigten Verbrennungsofen, erhitzt zuerst den vor der Mischung von Kalk und Erz liegenden Ätzkalk allmählich bis zum Glühen, darauf die Mischung selbst und den Magnesit. Das ausgezogene Rohrende taucht in ein Kölbchen unter Wasser, hier sammelt sich das meiste Quecksilber an; durch Abschneiden des Rohrendes und Herunterspülen der darin sitzenden Tröpfchen vereinigt man letztere mit der Hauptmenge des Quecksilbers. Dasselbe wird in einen tarierten Porzellantiegel geschüttet, das Wasser abgegossen, der Rest mit Fließpapier entfernt, der Tiegel kurze Zeit im Luftbade (besser einige Stunden im Exsikkator neben Schwefelsäure) getrocknet und mit dem Quecksilber gewogen.

Diese Methode muß angewendet werden, wenn die Probesubstanz erhebliche Mengen von Quecksilbersalzen (Cl-Verbindungen, Sulfate) enthält, weil diese sich bei der Ausführung der allgemein üblichen Eschkaschen Methode zum Teil unzersetzt verflüchtigen. Quecksilberhaltige Fahlerze destilliert man mit dem gleichen Gewichte von Eisenbohrspänen aus Glasretorten ab u. s. w. Gerösteten Erzen setzt man außerdem die gleiche Menge Glätte zu.

Eschkasche Golddeckel- oder Goldamalgamprobe.

Diese vorzügliche Methode ist besonders in Idria ausgebildet worden. Als Apparat benutzt man einen Porzellantiegel von der Meißener Form (etwa 45 mm hoch, oben 48 mm, unten 22 mm weit, 50 ccm Inhalt) mit plangeschliffenem Rande und einen dazu passenden ca. 10 g schweren Deckel aus Feingold von der Form der Platintiegeldeckel, jedoch mit einer Vertiefung von 6—8 mm (Fig. 62).

Nach Cl. Winkler sind Deckel aus Feinsilber ebenso brauchbar, doch läßt sich ein minimaler Quecksilberbeschlag auf solchen nicht mit Sicherheit erkennen.

Von Erzen mit einem Quecksilbergehalte bis zu 1 Proz. wendet man 10 g an, von solchen mit 1,5—10 Proz. 5 g, von sehr reichen 0,5 bis 2 g. Durch eine Vorprobe mit 1 g Substanz bestimmt man den annähernden Gehalt. Man mischt das Erz im Tiegel mit dem halben Ge-

wichte fettfreier Eisenfeile (besser ist das Ferrum limatum der Apotheker), gibt eine 5—10 mm hohe Decke von Eisenfeile, legt den gewogenen Gold- oder Silberdeckel auf, drückt ihn durch vorsichtiges Auflegen einer ebenen Metallplatte fest an den Tiegelrand an, füllt die Vertiefung des Deckels mit destilliertem Wasser und erhitzt den Tiegelboden 10—15 Minuten lang durch eine Gas- oder Spiritusflamme. Verf. stellt den Tiegel in einen Ring aus Asbestpappe, wodurch der obere Teil des Tiegels und der Deckel gegen unnötiges Erhitzen geschützt wird. Nach dem Erkalten nimmt man den Deckel ab, gießt das Wasser aus, spült den Deckel oben und unten mit Alkohol ab, trocknet ihn auf einem Uhrglase 2—3 Minuten über einem kochenden Wasserbade und wägt ihn nach 1/4 Stunde auf einem tarierten Tiegel oder Uhrglase. Durch allmähliches Erhitzen über der kleinen Bunsenflamme (unter dem Digestorium vorzunehmen) wird dann das Quecksilber verflüchtigt.

Fig. 62.



Bei zu großer Einwage haftet entsprechend viel Quecksilber am Deckel, der dann vorsichtig abzuspülen ist. Da in diesem Falle auch der Deckel leidet, er ist nach dem Verdampfen des Quecksilbers sehr rauh und liegt später nicht mehr fest auf dem Tiegelrande auf, so führt man mit Erzen von unbekanntem Gehalte zweckmäßig eine Vorprobe aus.

Geringe Quecksilberverluste sind bei dieser Probe unvermeidlich. In Idria werden nach Balling folgende Ausgleichsdifferenzen hinzugerechnet:

Erzgehalt:	Ausgleichsdifferenz:
0,0— 0,4 Proz.	0,04 Proz.
0,4— 0,7 -	0,06 -
0,7— 1,0 -	0,08 -
1,0— 3,0 -	0,15 -
3,0— 5,0 -	0,20 -
5,0—10,0 -	0,25 -
10,0—20,0 -	0,35 -
20,0—30,0 -	0,45 -
30,0 und darüber	0,50 -

Bitumenhaltige Erze geben, wenn sie nur durch Eisen zerlegt werden, teerartige Destillationsprodukte, welche sich auf und in dem Quecksilber ansammeln und nicht durch bloßes Abspülen des Deckels

entfernt werden können. Setzt man der Erz-Eisenmischung Mennige hinzu (Eschka), so erfolgt zwar eine vollständige Verbrennung des Bitumens, zugleich aber eine geringe Bleiverflüchtigung und oberflächliche Oxydation des Quecksilbers.

Zur Vermeidung der hieraus entstehenden Fehler führt man nach Kroupa (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1890, 150) in Idria die Eschkasche Probe in folgender Abänderung aus: Man mischt reichere und reiche Erze mit feingesiebtem und gut ausgeglühtem Hammerschlag, gibt eine Decke von solchem und obenauf Zinkoxyd. Ärmere und arme Erze werden mit geglühtem Baryumkarbonat gemischt, die Mischung mit Hammerschlag und Zinkweiß bedeckt.

Die Einwage beträgt für arme Erze 10 g, reichere 2 g, Stupp 0,5 g; den Hammerschlag (10 g) mischt man mit einem Glasstabe ein, bedeckt dann die Mischung mit 10 g Hammerschlag und gibt obenauf etwa 3 g Zinkweiß.

R. Biewend (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1902, S. 441; Chem.-Ztg. 1903, S. 400) hat die Eschkasche Probe wesentlich verbessert. Er empfiehlt, nur so viel Substanz einzuwägen, daß der Quecksilbergehalt 0,2 g nicht überschreitet. Statt des Eisenpulvers wendet Biewend Kupferfeile an; das Gemisch wird zur besseren Abhaltung der strahlenden Wärme von dem Goldamalgam mit gebrannter Magnesia bedeckt. Die Austreibung des Quecksilbers wird in zwei Abschnitten bewirkt. Zunächst wird die Hauptmenge des Quecksilbers bei möglichst niedriger Temperatur abdestilliert, nach dem Erkalten des Tiegels ein zweiter Golddeckel aufgelegt und nun zur Rotglut erhitzt. Zum Schutze des Deckels gegen die Wärme der Flamme ist der Tiegel in den Ausschnitt einer Asbestplatte gehängt, wie dies vom Verf. empfohlen. Nach Biewend betrugen die Verluste selbst bei reinem Zinnober nicht über 0,2 Proz. Übrigens soll Jordan in Clausthal schon 40 Jahre früher als Eschka das Quecksilber in der gleichen Weise bestimmt haben.

C. Ehrmann und J. Slaus-Kantschieder (Chem.-Ztg. 1902, S. 201) fanden, daß die Eschka-Methode nicht brauchbar für starkpyritische Erze ist. Sie untersuchten solche dalmatinischen Erze durch Erhitzen im Chlorstrome, Fresenius, Quant. chem. Analyse 6. Aufl., Bd. II, S. 493, und beschreiben außerdem eine etwas abgekürzte Methode auf nassem Wege.

In *Amalgamen* (Gold-A., Silber-A.) bestimmt man den Quecksilbergehalt gewöhnlich durch Abdestillieren aus Glasretorten oder Eisenretorten und Wägen des zurückbleibenden Edelmetalls nach dem Abtreiben auf der Kapelle aus der Differenz.

Die in der Zahnheilkunde benutzten Amalgame (Kupfer-A. etc.) werden (ca. 1 g Substanz) in einem Porzellanschiffchen in einer Ver-

brennungsröhre im Wasserstoffstrome ganz allmählich bis zum Glühen erhitzt und der Quecksilbergehalt aus dem Glühverluste ermittelt.

Bei der Untersuchung quecksilberhaltiger Weißmetalle (Antifriktionsmetalle) verfährt man ebenso.

Elektrolytische Bestimmungsmethoden haben Eingang in die Praxis gefunden.

de Escosura (Berg- u. Hüttenm. Ztg., 1886, 329) in Almadén (Spanien) erhitzt 0,5 g feingeriebenes Erz in einer Porzellanschale mit 10—15 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser, setzt in kleinen Portionen 0,5—1 g Kaliumchlorat hinzu, erhitzt bis zu vollständiger Lösung des Zinnobers, verdünnt mit 50 ccm Wasser und kocht das freie Chlor fort. Darauf werden zur Abscheidung von Selen und Tellur 20 ccm einer gesättigten Ammoniumsulfitlösung zugesetzt und einige Minuten gekocht; nach $^1/_2$ Stunde wird filtriert, ausgewaschen, bis das Filtrat ca. 200 ccm Vol. besitzt und mit Benutzung zweier Bunsen-Elemente, Kathode aus Goldblech und Anode aus Platinblech, 20—30 Stunden elektrolysiert. Die Gewichtszunahme der mit Alkohol abgespülten und getrockneten Goldblechkathode gibt den Quecksilbergehalt.

Beim Vorhandensein der nötigen Einrichtungen lassen sich natürlich viele Proben gleichzeitig ausführen.

Nach einem neueren Verfahren von de Escosura wird das Erz ohne vorhergehende Auflösung elektrolysiert: 0,2 g von 10-proz. Erz werden in einer Platinschale mit 10 ccm Salzsäure, 90 ccm Wasser und 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Ammonsulfit übergossen, die Schale mit dem Kohlepol, eine in die Flüssigkeit tauchende Goldscheibe mit dem Zinkpole verbunden.

Dies Verfahren ist eine Abänderung des von Classen[1]) herrührenden, der das Erz mit schwach salzsaurem Wasser oder einer 10 proz. Kochsalzlösung übergießt, Ammoniumoxalat hinzusetzt und das Quecksilber auf einer eingetauchten, mattierten Platinschale niederschlägt.

Nach Classen lassen sich ca. 0,3 g Quecksilber aus der mit Ammoniumoxalat versetzten Chloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Strom von 4—4,75 Volt Spannung und einer Dichte von 0,93—1,02 Ampère (für 100 qcm Kathodenfläche) in 2—3 Stunden vollkommen ausfällen.

Edgar F. Smith fällt aus der Lösung in Cyankalium. Die etwa 0,2 g Hg enthaltende Oxydsalzlösung wird mit 0,25—2 g Cyankalium versetzt, zu 175 ccm mit Wasser verdünnt und elektrolysiert. Nach Classen arbeitet man hierbei mit einem Strome von $ND_{100} = 0{,}03$ bis 0,08 Amp. und 1,65—1,75 Volt Elektrodenspannung.

---

[1]) Quant. Analyse durch Elektrolyse. 4. Aufl., S. 188.

Brand (Zsch. angew. Ch. 1891, 202) versetzt die Oxydsalzlösung mit einem geringen Überschusse von Natriumpyrophosphat, löst den entstandenen Niederschlag in wäßrigem Ammoniak oder Ammoniumkarbonat und elektrolysiert mit einem Strome, der in der Minute 2 ccm Knallgas im Voltameter gibt. In 5—6 Stunden kann 1 g Quecksilber abgeschieden werden.

Rising und Lenker (Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 96) lösen das Zinnobererz in konzentrierter wäßriger Bromwasserstoffsäure, neutralisieren mit Natron, setzen Cyankalium zur verdünnten Lösung (Verf. von Edg. F. Smith) und fällen das Quecksilber durch einen sehr schwachen Strom auf einer Platinkathode.

Prüfung des Quecksilbers auf Verunreinigungen. Wenn mit heißer Lauge von Fett und Staub befreites Quecksilber keine blanke, konvexe Oberfläche zeigt, am Glase „schmiert“ und beim Umschwenken (1 ccm) in einer größeren Porzellanschale Fäden von Metall und dunkel gefärbte Striche entstehen, ist es durch andere Metalle (? Sn, Pb, Zn, Cu, Bi, Cd) verunreinigt.

Man destilliert etwa 20 g aus einer Glasretorte bis auf etwa 1 g ab und untersucht den Rückstand. Beim Auflösen in heißer HNO_3 (1,2 spez. Gew.) etwa sich abscheidende Zinnsäure wird nach dem Kochen mit Wasserzusatz abfiltriert, das Filtrat zur Abscheidung des Bleies mit H_2SO_4 abgedampft und aus dem Filtrate davon Quecksilber, Kupfer und Wismut durch H_2S gefällt. Heiße Salpetersäure löst Cu und Bi aus dem Niederschlage auf; Kupfer erkennt man an der Blaufärbung der Lösung beim Übersättigen mit Ammoniak, Wismut an der weißen Fällung von basischem Nitrat, wenn man die im Reagensglase stark eingekochte Lösung mit viel Wasser verdünnt.

Im Filtrate von dem Hg-, Cu-, Bi-Niederschlage kann Zink, event. Kadmium und Eisen nachgewiesen werden.

Die ***quantitative Analyse des Quecksilbers*** ist ziemlich langwierig; sie geschieht am besten nach dem Verfahren von Fresenius (Zsch. analyt. Chem. **2**, 343).

Man löst 100 g Substanz in reiner, mäßig starker, überschüssiger Salpetersäure in einem Kolben auf und erhält die Lösung einige Zeit im Sieden, um anfangs entstandenes Oxydulnitrat vollkommen in das Oxydsalz überzuführen. Ein hierbei etwa bleibender Rückstand (Zinnsäure, Antimonoxyde, Bleiantimonat, ? Gold) wird abfiltriert, zur Abscheidung des Bleies mit Schwefelleber geschmolzen, aus dem Filtrate vom Schwefelblei Sn und Sb als Schwefelmetalle ausgefällt, in einer Asbestfilterröhre gesammelt, getrocknet und im Chlorstrome erhitzt. In dem mit etwas Salzsäure und Weinsäure versetzten Wasser der Vorlage sammeln sich hierbei die Chloride von Sn und Sb an, werden aus der

Lösung durch H_2S gefällt und der Niederschlag zunächst aufbewahrt. Auf dem Asbest des Filterröhrchens kann Gold zurückgeblieben sein; man behandelt mit Königswasser und prüft die eingedampfte Lösung mit Eisenvitriol.

Die saure Lösung des Quecksilbernitrats wird in eine Porzellanschale gebracht, mit 56 g (30 ccm) reiner H_2SO_4, die vorher mit 120 ccm Wasser verdünnt worden, versetzt, die Mischung zur Trockne gebracht und schließlich bis zur vollständigen Austreibung der Salpetersäure erhitzt. Nach dem Erkalten weicht man den Rückstand mit Wasser auf (wobei viel Sulfat in Lösung geht, aber auch reichlich basisches Sulfat ungelöst bleibt) und spült alles in eine 3—4 Liter fassende Stöpselflasche. Die Sulfate der verunreinigenden Metalle sind teils in der Lösung, teils im Niederschlage enthalten.

Zu dem Flascheninhalte setzt man Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, dann einen reichlichen Überschuß von Schwefelammonium, schüttelt und digeriert 24 Stunden hindurch in mäßiger Wärme und unter häufigem Umschütteln. Wenn dann die über dem dichten schwarzen Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht gelb gefärbt erscheint, fehlt es an Schwefelammonium; man setzt in diesem Falle gelbes Schwefelammonium hinzu und digeriert noch einige Stunden.

Den massigen, schwarzen Niederschlag bringt man auf ein großes Filter und wäscht ihn mit $(NH_4)_2S$-haltigem Wasser aus.

Aus dem Filtrate fällt man durch Ansäuern mit Salzsäure und Digerieren Sn, Sb und As, läßt 2 Tage stehen, hebert die geklärte Flüssigkeit ab und bringt den hauptsächlich aus Schwefel bestehenden Niederschlag, vereinigt mit den anfangs (aus dem in Salpetersäure Unlöslichen) erhaltenen Schwefelmetallen auf ein Filter, wäscht zuerst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol aus, extrahiert den Schwefel mit reinem Schwefelkohlenstoff und behandelt den Rückstand auf dem Filter mit heißem gelbem Schwefelammonium (wobei Spuren von Hg und Cu auf dem Filter bleiben), fällt Sn, Sb und As durch Ansäuern als Schwefel-Metalle aus und trennt sie voneinander (Fresenius, Quant. Analyse 6. Aufl., I, S. 165).

Zur Extraktion von Cu, Ag, Bi, Pb, Zn, Cd aus dem Schwefelquecksilberniederschlage spritzt man denselben mit möglichst wenig Wasser vom Filter in einen Kolben von 0,5 Liter Inhalt, setzt 50 ccm reine Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) und 1 g Ammoniumnitrat hinzu und erhält eine Stunde hindurch im gelinden Kochen. Durch Filtrieren und Auswaschen des nicht angegriffenen Schwefelquecksilbers erhält man sämtliche oben aufgeführte Metalle als Nitrate in Lösung. Diese wird fast vollständig eingedampft, der Rückstand etwas verdünnt und vorhandenes Silber durch einige Tropfen Salzsäure gefällt. Das Filtrat vom

Chlorsilber wird mit überschüssiger, reiner H_2SO_4 abgedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und das Bleisulfat abfiltriert. Aus dem Filtrate hiervon fällt man nach Zusatz von wenig Salzsäure Kupfer, Wismut und Kadmium durch Schwefelwasserstoff und trennt sie nach Fresenius, Quant. Anal. II, S. 478,7; in Lösung bleiben Zink und Eisen, die man in einem fast ganz mit der Lösung angefüllten Kolben durch Zusatz von Ammoniak, Chlorammonium und Schwefelammonium und längeres Stehenlassen als Schwefelmetalle abscheidet.

Eine genaue Bestimmung des etwaigen Gehaltes an Eisen im Quecksilber setzt voraus, daß man mit vollkommen eisenfreien Reagentien und eisenfreiem Filtrierpapier gearbeitet hat. Das extrahierte Schwefelquecksilber wird dadurch auf seine Reinheit geprüft, daß man eine Probe davon nach dem Trocknen durch Erhitzen in einem Porzellantiegel (unter dem Abzuge) verflüchtigt; es darf kein Glührückstand im Tiegel bleiben.

Sauerstoffhaltiges Quecksilber gibt das gelöste Oxyd ab, wenn man es in einer Flasche häufig mit stark verdünnter Salzsäure schüttelt. Aus dem in Lösung gegangenen Quecksilber ergibt sich die Menge des im Quecksilber gelöst gewesenen Quecksilberoxyds.

Reinigung des Quecksilbers.

Durch Staub, Fett etc. mechanisch verunreinigtes Quecksilber reinigt man, indem man es im dünnen Strahl in einen hohen Glaszylinder fließen läßt, der mit heißer verdünnter Natronlauge angefüllt ist. Nach dem Abspülen mit Wasser trocknet man es mit einem Handtuche in einer geräumigen Porzellanschale, gießt es zuletzt durch ein Filter mit durchlochter Spitze und hält den Rest von etwa 1 ccm auf dem Filter zurück.

Bestehen die Verunreinigungen des Quecksilbers in gelösten Metallen (Blei, Zink, Kupfer, Zinn etc.), dann reinigt man am besten auf chemischem Wege, durch Behandlung mit Säuren etc.

Häufiges Schütteln derart verunreinigten Quecksilbers mit einer salpetersauren Lösung von Mercuronitrat bringt die verunreinigenden Metalle in Lösung, auch Chromsäure — Schwefelsäure (mit Wasser verdünnt) ist von guter Wirkung.

Besonders bewährt hat sich das Verfahren von R. Finkener, eine Abänderung desjenigen von Ulex, bestehend in einer Reinigung durch Eisenchlorid.

Man übergießt ca. 5 kg verunreinigtes Quecksilber in einer sehr starkwandigen Zweiliterstöpselflasche mit 250 ccm gewöhnlicher Salzsäure und 75 ccm einer konzentrierten Lösung von Eisenchlorid, Liquor ferri sesquichlorati der Apotheken. Durch kräftiges Schütteln (das während 3—6 Tagen häufig wiederholt wird) findet eine Zerteilung des Queck-

silbers in zahllose Tröpfchen statt, welche mit einer Schicht von Chlorür (Kalomel) überzogen sind und sich deshalb nicht vereinigen. Die gelbe Eisenchloridlösung geht in eine blaßgrüne Chlorürlösung über.

Nach mehreren Tagen spült man den Inhalt der Flasche in eine große und starke Porzellanschale von ca. 5 Liter Inhalt, wäscht 4 mal mit je 2 Litern heißem und salzsaurem Wasser durch Aufrühren und Dekantieren aus (zur Entfernung von $PbCl_2$ etc.), stellt dann die Schale auf ein kochendes Wasserbad, gießt die konzentrierte salzsaure Lösung von 200 g frischem Zinnchlorür zu dem Quecksilber, erwärmt unter Umrühren mit einem Porzellanspatel, bis alles Quecksilber zusammengelaufen ist, wäscht das Quecksilber in der Schale durch fließendes Wasser, trocknet es mit sauberen Handtüchern und gießt es durch ein durchstoßenes Papierfilter in die starkwandige Porzellan-Vorratsflasche.

War das Quecksilber sehr stark verunreinigt, so wird ein entsprechend größerer Eisenchloridzusatz angewendet.

Kupfer.

Für die Untersuchung kupferhaltiger Substanzen (Erze, Rohprodukte, das Metall und seine Legierungen) stehen fast ausschließlich nasse Proben in Anwendung. Die trockenen Proben[1]) sind umständlich, zeitraubend und zumeist ungenau. Nur beim Probieren von Erzen mit gediegenem Kupfer, wie es auf den Hüttenwerken am Oberen See üblich, erhält man genaue Resultate. Im englischen und amerikanischen Erzhandel werden die auf trockenem Wege ermittelten Gehalte vielfach zu Grunde gelegt, in Deutschland sind nur nasse Probiermethoden üblich.

Die Untersuchungsmethoden für den nassen Weg sind sehr zahlreich; man unterscheidet gewichtsanalytische, maßanalytische und kolorimetrische. Natürlich ist die Beschaffenheit der Substanz, die anzuwendende Zeit und die geforderte Genauigkeit auch hier entscheidend für die Auswahl der Methode. Erze, Zwischen- und Rohprodukte werden nach sehr verschiedenen Methoden der drei erwähnten Gruppen untersucht, das Metall des Handels und seine Legierungen dagegen fast nur auf gewichtsanalytischem Wege.

Gegenstand der Untersuchung sind:

Kupfererze:

Gediegen Kupfer, meist sehr rein, in großen Massen am Lake Superior, Neu-Mexiko (Baja California) und Chile vorkommend.

---

[1]) Siehe Kerl, Metallurg. Probierkunst, II. Auflage, und Kerl, Probierbuch, II. Auflage.

Oxydische Kupfererze: Rotkupfererz (Cuprit) mit 88,8 Proz. Kupfer. Malachit, $CuCO_3 + CuH_2O_2$, mit 57,4 Proz. Kupfer. Lasur, $2 CuCO_3 + CuH_2O_2$, mit 55,2 Prozent Kupfer. Kieselkupfer, wasserhaltige Silikate mit 35—40 Proz. Kupfergehalt. Atacamit, $CuCl_2 . 3 CuO_2H_2$, mit 59,4 Proz. Kupfer. Außerdem zahlreiche Phosphate, Arseniate und Sulfate.

Geschwefelte Erze: Kupferkies, $CuFeS_2$, 34,6 Proz. Kupfer enthaltend. Buntkupferkies, annähernd Cu_3FeS_3, mit 42—70 Proz. Kupfer. Kupferglanz, Cu_2S, 79,9 Proz. Kupfer, Kupferindig, CuS, mit 66,5 Proz. Kupfer. Enargit ($4 CuS + Cu_2S + As_2S_3$) mit 48,4 Proz. Kupfer.

Fahlerze, Sulfosalze mit As_2S_3 und Sb_2S_3 als Sulfosäuren, Cu_2S, Ag_2S, FeS, ZnS, HgS als Sulfobasen. Reich an Kupfer und arm an Silber sind die Arsenfahlerze, während die Antimonfahlerze oft einen hohen Silbergehalt besitzen; Kupfergehalt: 15—43 Proz., Silber: 0—35 Proz., Quecksilber: 0—18 Proz.

Das meiste Kupfer wird aus Kupferkies gewonnen. Für Deutschland besitzt der im Mansfeldschen vorkommende Kupferschiefer besondere Bedeutung, von dem ca. 500 000 Tonnen jährlich verhüttet werden. Es ist ein bituminöser Schiefer der Zechsteinformation, der Kupferkies, Buntkupferkies, Schwefelkies, Kupferglanz, Silberglanz und Rotnickelkies in sehr feiner Verteilung eingesprengt enthält und einen durchschnittlichen Gehalt von 2,75 Proz. Kupfer und 0,015 Proz. Silber besitzt.

Die vorerwähnten Kupfererze kommen häufig zusammen mit Bleierzen, Zinkerzen, Schwefelkies, Antimonglanz, Arsenkiesen etc. vor.

Kupfersteine (ärmere und reichere) sind im Hüttenbetriebe wie auch im Handel vielfach Gegenstand der Untersuchung. Kupfersteine sind komplexe Gemische von Schwefelmetallen, die außer Kupfer, Silber, Eisen, Blei, Zink häufig auch kleinere Mengen von Nickel, Kobalt, Zinn, Arsen, Antimon etc. etc. enthalten und in den technischen Laboratorien gewöhnlich nur auf ihren Gehalt an Kupfer, Blei und Silber untersucht werden. Im reinsten Zustande entspricht die Zusammensetzung des Kupfersteins nahezu der Formel Cu_2S.

Die ***Kupferspeisen*** enthalten Kupfer, Silber, Eisen, Nickel etc., hauptsächlich an Antimon gebunden.

Kupferschlacken sind mit Ausnahme der Raffinierschlacken arm an Kupfer.

Schwarzkupfer ist das im Hüttenbetriebe erhaltene unreine Kupfer, das bis zu 95 Proz. Kupfer, häufig Silber und wenig Gold enthält, stets durch Eisen und Schwefel, gewöhnlich aber auch durch Blei, Zink, Wismut, Nickel, Arsen, Antimon etc. mehr oder weniger verunreinigt ist.

Zementkupfer, unreines, aus Laugen durch Eisen gefälltes Kupfer.

Garkupfer, Raffinadkupfer des Handels, enthält gewöhnlich üb 99 Proz. Kupfer, stets etwas Sauerstoff (als Kupferoxydul), häufig etw Silber (bis 0,03 Proz.) und als Verunreinigungen geringe Mengen der i Schwarzkupfer vorkommenden Metalle, sowie Spuren von Schwefe manchmal Selen und Tellur.

Elektrolytisches Kupfer des Handels ist fast chemisch rein un selten durch Spuren von Wismut, Antimon und Arsen verunreinigt.

Die sehr zahlreichen ***Kupferlegierungen*** enthalten sehr schwankend Mengen von Kupfer, Zinn, Zink, Nickel, Blei etc. etc.

Kupferkrätzen, Kupferaschen, Glühspan, Fegsel etc.

Vitriollaugen und Verkupferungsbäder.

Kupferhaltige Kiesabbrände.

A. Gewichtsanalytische Methoden.

Sie bezwecken die Abscheidung des Kupfers als Metall (schwedisch Probe, elektrolytische Bestimmung) oder seine Überführung in Sulfü oder Rhodanür. Am häufigsten wird die elektrolytische Bestimmung ausgeführt.

Auflösung der Probesubstanzen.

Malachit, Lasur, Kupferschwärze, Phosphate und Arsenate lösen sich leicht in verdünnter, heißer Schwefelsäure oder Salzsäure auf, Rot kupfererz wird in schwacher Salpetersäure gelöst; geschwefelte Erze wie Kupferkies, Buntkupferkies, Kupferglanz, Kupferindig, Enargit, Fahl erze etc. und Kupfersteine behandelt man im sehr fein gepulverten Zustande im bauchigen Glaskolben (schräg auf das geheizte Sandbad gelegt) mit starker Salpetersäure, ev. unter Zusatz von Weinsäure (Fahl erze), oder mit Königswasser, aus 1 Vol. Salpetersäure und 3 Vol. Salz säure gemischt. Nach der Einwirkung desselben setzt man häufig einen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure zu und kocht dann bis zum Auftreten der weißen Dämpfe von H_2SO_4 auf dem Sandbade ein

Die Kupfersilikate und Schlacken werden durch fortgesetztes Kochen mit 50-proz. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpeter säure zerlegt, schneller durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Fluorkalium in der Platinschale und darauf folgendes stärkeres Er hitzen zur Zersetzung der Fluormetalle.

Schwarzkupfer und Garkupfer löst man in Salpetersäure; Kupfer aschen, Fegsel etc. behandelt man nach der Zerstörung der organische Verunreinigungen durch Brennen ebenfalls mit Salpetersäure oder Königs wasser. Die Kupferlegierungen löst bezw. zerlegt man durch Salpetersäure

1. Die von Kerl abgeänderte schwedische Probe.

Man fällt das Kupfer aus der mäßig konzentrierten schwefelsauren oder salzsauren Lösung durch metallisches Eisen oder Zink (auch Kadmium) in der Wärme aus, reinigt, sammelt und trocknet das schwammige Metall, wägt es als solches oder nach dem Glühen bei Luftzutritt als Kupferoxyd.

Die schnell auszuführende Methode wird vielfach auf Erze, Kupfersteine und Vitriollaugen angewendet und gibt gute Resultate, wenn sonstige, durch Eisen oder Zink fällbare Metalle (Blei, Wismut, Antimon, Arsen etc.) nicht zugegen sind.

Als Beispiel sei die Bestimmung des Kupfergehaltes in einem mit Schwefelkies, Zinkblende und Bleiglanz gemischten Kupferkiese mit quarziger Gangart beschrieben.

5 g des sehr fein gepulverten Erzes werden mit Hilfe eines polierten Trichters aus Neusilber, sogen. Kupferoxydtrichter der organischen Laboratorien, in einen etwa 250 ccm fassenden „Erlenmeyer-Kolben“[1]) gebracht, darin mit 50 ccm Königswasser übergossen, der Kolben umgeschwenkt und schräg auf das geheizte Sandbad gelegt. Wenn nach etwa einer halben Stunde keine Einwirkung des Königswassers mehr wahrnehmbar ist, nimmt man vom Feuer, setzt 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, legt wieder auf das Sandbad und läßt so lange einkochen, bis aus der Salzmasse dicke, weiße Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Der erkaltete Kolbeninhalt muß breiig sein, freie Schwefelsäure enthalten; ist er durch zu langes Erhitzen trocken geworden, so gibt man 10 ccm 50-proz. Schwefelsäure in den Kolben, durchfeuchtet damit die feste Masse und erhitzt 5—10 Minuten auf dem Sandbade. Man setzt darauf 50 ccm Wasser hinzu, schwenkt um, legt auf das Sandbad und läßt schließlich 5 Minuten kochen.

Die gelblich-grüne Lösung enthält alles Kupfer als Sulfat, ferner Ferrisulfat und Zinksulfat, ungelöst ist Bleisulfat, die Gangart und etwas Schwefel. Letzterer muß von reingelber Farbe sein, anderenfalls enthält er unzersetzte Erzpartikel eingeschlossen, was besonders dann eintritt, wenn das Erzpulver nicht genügend fein gerieben war.

Man kühlt den Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser ab und filtriert die Lösung nach $^1/_4$ Stunde in einen ebensolchen Kolben. Will man den Bleigehalt im Erz bestimmen, so spült man das Ungelöste möglichst mit der Spritzflasche aus dem schräg nach unten gehaltenen Kolben auf das Filter, reibt das an der Wandung Haftende mit dem Gummiwischer los, bringt es auf das Filter und wäscht 3 bis

---

[1]) B. Kerl hat derartige Kolben lange vor Erlenmeyer benutzt.

4 mal mit schwach schwefelsaurem Wasser aus. Den Rückstand (unreines Bleisulfat) extrahiert man entweder mit einer kochenden, konzentrierten Lösung von neutralem Ammoniumacetat, verdünnt die Lösung und fällt daraus reines Bleisulfat durch Übersättigen mit Schwefelsäure, oder man trocknet ihn, verascht das Filter und verschmilzt Substanz und Filterasche mit Pottasche und Mehl und Eisen im Bleischerben auf metallisches Blei (siehe trockene Bleiproben S. 252).

Zur Ausfällung des Kupfers setzt man zu der grünen Lösung zunächst 5 ccm konz. Schwefelsäure, schwenkt um und läßt in den schräg gehaltenen Kolben 2 Stücke Eisendraht (2—2,5 mm stark, 30 mm lang) gleiten, bedeckt den Kolben mit einem vor der Glasbläserlampe hergestellten Trichterchen mit weitem und abgeschrägtem Rohr und stellt ihn auf das geheizte Sandbad. Das Eisen überzieht sich sofort mit Kupfer, es entwickelt sich Wasserstoff, und nach etwa $^1/_2$ Stunde hat die Flüssigkeit eine blaßgrünliche Färbung angenommen, die sich nicht mehr ändert; das abgeschiedene rote und schwammige Kupfer umhüllt die Reste der Drahtstücke. Wenn ein 1 Minute lang in die Flüssigkeit getauchter dünner, blanker Eisendraht sich nicht mehr kupferrot überzieht, ist die Ausfällung des Kupfers beendet. Man nimmt den Kolben vom Sandbade, füllt ihn mit kaltem Wasser an, dekantiert nach 2 Minuten, wiederholt dies mit kaltem und 2 mal mit ausgekochtem heißem Wasser, füllt wieder mit kaltem Wasser, stülpt eine Schale oder besser einen Porzellanuntersatz über den Kolben, kippt um, stellt auf die Tischplatte und läßt durch Hinundherbewegen des etwas schräg gehaltenen Kolbens etwa 30—50 ccm Wasser zusammen mit dem schwammigen Kupfer und den Eisenresten nach außen gelangen. Damit kein Kupfer an der Kolbenwandung haften bleibt, versetzt man das darin befindliche Wasser in Rotation, schiebt dann den Kolben vorsichtig zur Seite, entfernt das noch am Eisen haftende Kupfer unter Wasser mit den Fingern, nimmt die Eisenreste heraus, hebt dann Untersatz und Kolben in die Höhe, zieht den Kolben, mit der Wandung unter Wasser, nach der Seite ab und läßt das Wasser in ein geräumiges Becherglas stürzen. Alsdann gießt man das den Kupferschwamm bedeckende Wasser vorsichtig ab, gießt kochendes Wasser darauf, dekantiert, gießt etwa 10 ccm absoluten Alkohol auf das Kupfer, schwenkt um, dekantiert nach 2 Minuten und stellt dann die Schale oder den Untersatz mit dem von wässerigem Alkohol durchfeuchteten Kupfer zum Trocknen in ein etwa 120° warmes Luftbad oder auf ein mäßig geheiztes Sandbad. Wenn staubig trocken, wird das Kupfer mit Hilfe eines Pinsels oder einer Federfahne auf Glanzpapier gebracht, von da in das tarierte Wageschälchen, gewogen, nochmals $^1/_4$ Stunde getrocknet u. s. w. bis zum konstanten Gewicht.

Hat sich auf dem Boden des Becherglases, welches die Waschwasser aufgenommen hatte, ein roter Absatz von Kupfer gebildet, so hebert man die Flüssigkeit ab, sammelt die kleine Menge Kupfer auf einem Filter, trocknet dies, verascht, glüht, wägt das schwarze Kupferoxyd und rechnet das darin enthaltene Kupfer ($Cu\,O \times 0{,}7990 = Cu$) dem Proberesultate hinzu.

Beim Trocknen auf dem Sandbade zu heiß gewordenes und dadurch zum Teil in Kupferoxyd übergegangenes Fällkupfer führt man durch mäßiges Glühen[1]) (auf einem Röstscherben, Meißener Glühschälchen oder im Porzellantiegel) in der offenen Muffel resp. über dem Bunsen-Brenner in Kupferoxyd über. Hierbei verbrennen auch die Spuren von Kohlenstoff, welche aus dem Eisen in das Fällkupfer geraten sind. Das gewogene Kupferoxyd löst man in Salzsäure, verdünnt die Lösung, übersättigt mit Ammoniak und erwärmt. Eine erhebliche Verunreinigung des Fällkupfers gibt sich hierbei durch eine entsprechende Abscheidung von Eisenhydroxyd zu erkennen; man sammelt dasselbe auf einem Filter, trocknet, glüht und wägt und bringt das Gewicht des Eisenoxyds von dem schon ermittelten des unreinen Kupferoxyds in Abzug. $Cu\,O \times 0{,}7990 = Cu$.

Man kann auch nach beendeter Ausfällung des Kupfers bis zur vollständigen Auflösung des Eisens weiter erhitzen, dann sofort filtrieren, anfangs mit kaltem, hinterher mit heißem Wasser auswaschen, trocknen, im Porzellantiegel in der Muffel glühen und das Kupfer als $Cu\,O$ wägen. Prüfung auf Eisen wie vorher. Durch das Dekantieren, bezw. Auswaschen mit kaltem Wasser sucht man die Abscheidung von basischem Ferrisulfat zu vermeiden.

Zink und Kadmium in Form von Stäbchen, Blechstreifen oder Granalien, eignen sich ebenfalls zur Ausfällung des Kupfers. Das Zink muß frei von Blei sein. Da es sich unter stürmischer Wasserstoffentwickelung löst und dadurch die Bildung sehr fein verteilten, sich sehr langsam absetzenden Kupfers veranlaßt, ist seine Anwendung nicht zu empfehlen. In der Lösung vorhandenes Nickel wird durch Zink teilweise gefällt. Man löst den Überschuß von Zink oder Kadmium vollständig auf, dekantiert oder filtriert u. s. w. In amerikanischen Laboratorien wird vielfach kupferfreies Aluminium in Form eines dicken, an den Enden umgebogenen Blechstreifens zur Ausfällung des Kupfers verwendet, nach dem Dekantieren mit Wasser das schwammige und das am Aluminium haftende Kupfer in wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung ammoniakalisch gemacht und ihr Kupfergehalt durch Titration mit Cyankaliumlösung ermittelt (siehe S. 206 Parkes' Cyankaliummethode).

---

[1]) Kupferoxyd geht in hoher Temperatur (Gelbglut) z. T. in Kupferoxydul über.

Einflufs anderer Metalle. Das Proberesultat wird durch die Anwesenheit derjenigen Metalle beeinträchtigt, welche ebenfalls aus der schwefelsauren oder salzsauren Lösung durch Eisen, Zink oder Kadmium gefällt werden und in das Fällkupfer gehen.

Zur Abscheidung des oft vorhandenen Bleies verfährt man wie oben, dampft nach der Einwirkung des Königswassers mit überschüssiger Schwefelsäure ein u. s. w. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser bleibt auch Silber und ein Teil des etwa vorhandenen Antimons ungelöst. Die so gewonnene Lösung enthält an Verunreinigungen sehr häufig Arsen und Antimon, seltener Zinn, Wismut und Quecksilber und gibt ein Fällkupfer, das nicht rein kupferrot, sondern dunkler gefärbt bis schwarz ist.

Durch Glühen des derart verunreinigten Kupfers im Glühschälchen oder auf dem Röstscherben geht Quecksilber fort, auch Arsen und Antimon werden hierbei zum größten Teil verflüchtigt. Auflösen des noch verunreinigten Kupferoxyds in Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser, Aufkochen, Übersättigen mit Ammoniak und Filtrieren liefert eine Kupferlösung, die sich zur Titration mit Cyankaliumlösung (s. S. 206) eignet.

2. Die elektrolytische Kupferbestimmung[1].

Auf Grund eines Preisausschreibens der Mansfeldschen Ober-Berg- und Hüttendirektion vom Jahre 1867, welches eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung des Kupfergehaltes in Erzen (Kupferschiefern) und Hüttenprodukten forderte, hatte C. Luckow (Zsch. analyt. Ch. 8, 23) sein später prämiiertes elektrolytisches Verfahren eingereicht, das noch heute als das beste zu bezeichnen ist und seinerzeit den Anstoß zur Aufsuchung sonstiger, für die analytische Praxis brauchbarer Bestimmungsmethoden auf elektrolytischem Wege gab.

Das Verfahren von Luckow und alle später vorgeschlagenen Methoden bezwecken die quantitative Abscheidung des Kupfers aus Lö-

[1]) Zahlreiche Abhandlungen in der Zsch. anal. Chem., der Berg- u. Hüttenm. Ztg., Dinglers Journal, der Chemiker-Ztg. u. a.

Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2, S. 495f.

A. Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., Berlin, Julius Springer, 1897.

Dr. Bernhard Neumann gibt in seiner 1896 im Verlage von W. Knapp, Halle a. S., erschienenen Schrift „Die Elektrolyse als Hilfsmittel der analytischen Chemie" eine vollständige Literaturzusammenstellung und sehr dankenswerte Mitteilungen über die in der Praxis erprobten elektrolytischen Methoden. Dr. Bernhard Neumann, Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle. W. Knapp, Halle a. S., 1897.

A. Classen. Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1901.

sungen als festhaftenden und metallisch reinen Überzug auf einem gewogenen Platinapparate in Form eines Blechzylinders, Konus, einer Schale oder eines Tiegels.

Nur die Methoden der galvanischen Ausfällung des Metalls aus saurer, salpetersaurer und aus schwefelsaurer Lösung besitzen praktische Bedeutung und sind allgemein eingeführt.

Als Stromquelle benutzt man galvanische Elemente, Thermosäulen und Akkumulatoren, letztere überall, wo täglich zahlreiche elektrolytische Bestimmungen auszuführen sind.

Für vereinzelt vorkommende Bestimmungen von Kupfer, Nickel und Kobalt, Zink u. s. w. genügt eine Batterie von 4—8 großen, hinter-

Fig. 63.



Fig. 64.



einander geschalteten Meidinger-Elementen, sog. Ballonelementen (Fig. 63) oder von der amerikanischen Form (Fig. 64); ausnahmsweise werden auch einige Bunsen- oder Grove-Elemente gebraucht.

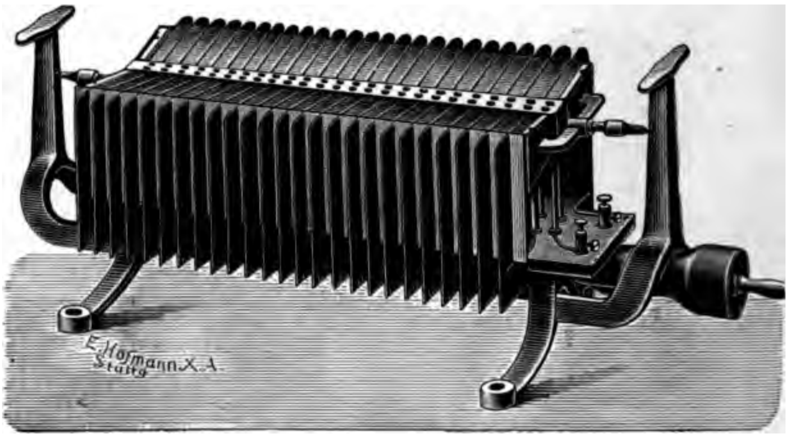
[In das große Glas des Ballonelementes (Fig. 63) gibt man eine wäßrige Auflösung von 15—30 g Bittersalz und so viel Wasser, daß der auf der Einschnürung des Glases ruhende Zinkzylinder nach dem Einsetzen des Ballons vollständig von der Lösung bedeckt ist. Man füllt den Ballon ganz mit grobzerstoßenen Krystallen von Kupfervitriol und Wasser und setzt den mit einer kurzen Glasröhre von 2 bis 3 mm lichter Weite versehenen Kork fest auf. Zuerst wird das kleine Glas eingesetzt, da hinein der Kupferblechzylinder, dann der Zinkzylinder und schließlich der Ballon. Der an den Kupferzylinder angenietete Draht ist mit Guttapercha isoliert. In einem Raume mit wenig

schwankender Temperatur aufbewahrt, sind die Ballonelemente 5 bi 6 Monate hindurch brauchbar.

Das amerikanische Meidinger-Element (Fig. 64) wird gan mit Bittersalzlösung gefüllt, ca. 100 g Kupfervitriol in Stücken einge tragen und von Zeit zu Zeit neue Zusätze davon gemacht.]

Wegen der geringen Stromstärke der Meidinger-Element (6 geben ca. 0,15 Ampère) erfordern die damit auszuführenden Elektro lysen viel Zeit; die vollständige Abscheidung von 0,5—1 g Kupfer z. B dauert 12—18 Stunden. Mit 2 Bunsen-Elementen von 20 cm Höh lassen sich gleichzeitig 4 solcher Kupferbestimmungen in 6—8 Stunden ausführen, wenn die betreffenden Lösungen annähernd gleiche Gehalt an Kupfer und freier Säure besitzen.

Fig. 65.



Die Stromstärke der Batterie wird gewöhnlich durch die Knallgasentwicklung in einem mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) gefüllten Voltameter kontrolliert, das zusammen mit der zu elektrolysierenden Probe in den Stromkreis eingeschaltet wird. Zu hohe Stromstärke reduziert man durch Ausschalten einiger Elemente oder indem man Widerstände (aus Drähten oder Blechstreifen von Nickellegierungen) einschaltet. Im allgemeinen sind Elemente nur zur Ausfällung von Metallen aus reinen Lösungen geeignet, nicht zu elektrolytischen Trennungen.

Weit brauchbarer als galvanische Elemente ist die mit Leuchtgas zu heizende Thermosäule von Gülcher (Fig. 65), welche die älteren Konstruktionen von Noë und Clamond erheblich übertrifft. Sie enthält 50 hintereinander geschaltete Thermoelemente, die aus je einem Nickelröhrchen bestehen, welches an seinem oberen Ende durch Um

gießen mit einer Platte aus einer Art Kupferstein verbunden ist. Die Verbindungsstelle wird durch Gas erhitzt, welches mit angesaugter Luft von einem horizontal liegenden Hauptrohre aus durch die Nickelröhrchen jedem einzelnen Elemente zugeführt wird. Bei konstantem, event. reguliertem Gasdrucke gibt diese Säule mit einem stündlichen Gasverbrauche von 200 Litern einen ganz konstanten Strom von 4,5 Ampère bei 3,6 Volt Spannung und kommt somit der Leistung zweier großer und frisch gefüllter Bunsenelemente gleich. Mit einer solchen Thermosäule lassen sich alle elektrolytischen Fällungen und Trennungen ausführen; sie ist außerdem auch bei gasanalytischen Arbeiten (Erglühen des Platindrahtes für die Methanverbrennung, Treiben des Induktionsapparates) recht gut zu brauchen.

Man benutzt sie zweckmäßig in Verbindung mit Akkumulatoren, die man mit der ununterbrochen geheizten Thermosäule nebenher ladet. Wiederholtes Außerbetriebsetzen und Wiederanzünden schädigt die Thermosäule in ihrer Leistung allmählich dadurch, daß an der erhitzten Verbindungsstelle von Nickelröhrchen und Kupferstein im letzteren Risse entstehen und der Kontakt leidet.

Akkumulatoren bilden zweifellos die beste Stromquelle für analytisch-elektrolytische Arbeiten in größerem Umfange.

Nach Classens Vorgange in der technischen Hochschule zu Aachen haben sich zahlreiche größere Laboratorien, besonders auch solche der Blei- und Kupferhüttenwerke, Akkumulatoren in Verbindung mit einer zum Laden bestimmten Dynamomaschine beschafft und bewältigen damit eine erstaunliche Anzahl täglicher Analysen.

H. Nissenson und Rüst (Zsch. analyt. Ch. 1893, 429) machten sehr wertvolle Mitteilungen über eine derartige Einrichtung in ihrer „Beschreibung des elektrolytischen Laboratoriums der Aktiengesellschaft zu Stolberg und in Westfalen“. Als Stromquelle dienen dort einige größere Akkumulatoren, die mit einem zweipferdigen Lahmeyer-Dampfdynamo geladen werden. Nach den Methoden von Classen u. a. können dort täglich von zwei Chemikern und drei Gehilfen ausgeführt werden: 32 Blei- oder 32 Antimon- oder 16 Kupfer-, oder auch je 24 Nickel- oder Kobaltbestimmungen.

Eine vorzügliche Anleitung zur Einrichtung elektrolytischer Laboratorien gibt H. Nissenson, Direktor des Zentral-Laboratoriums der Aktiengesellschaft zu Stolberg und in Westfalen in seiner bei Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1903 erschienenen Schrift „Einrichtungen von elektrolytischen Laboratorien unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse für die Hüttenpraxis“.

Im Laboratorium der Mansfeldschen Kupferschieferbauenden Gewerkschaft zu Eisleben werden täglich sehr zahlreiche Kupferbestim-

mungen mit einer von Dr. G. Langbein & Co., Leipzig, gelieferten Einrichtung (Dynamo und Akkumulatoren) gemacht.

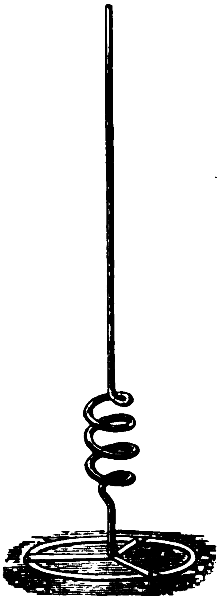
Verf. ist im Probierlaboratorium der Kgl. Bergakademie mit den Akkumulatoren der „Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke Akt.-Ges. vorm. W. A. Boese & Co., Berlin SO., Köpenickerstr. 154" sehr zufrieden. Die genannte Firma besorgt auch das Laden für eine geringe Entschädigung.

Über die Benutzung der Akkumulatoren, die Messung und Regulierung der Stromstärke u. s. w. siehe Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, IV. Aufl.

Fig. 66.



Fig. 67.

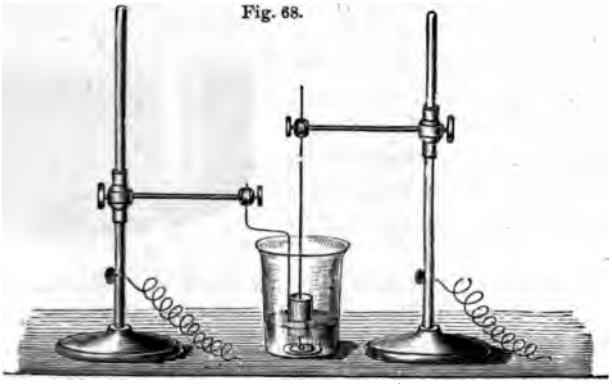


Platinaparate und Stative. a) Die zuerst im gewerkschaftlichen Laboratorium zu Eisleben benutzten Apparate sind: der für kleinere Kupfermengen bestimmte Platinblechzylinder (— Elektrode) und die dazu gehörige aus Platindraht gefertigte + Elektrode; ferner der für kupferreiche Lösungen angewendete größere geschlitzte Konus nebst + Elektrode (Fig. 66 und 67). Aus den Figuren 68 und 69 ist die Zusammenstellung des Apparates ersichtlich.

Es werden auch Elektroden in Form von Schalen, Eimern, Zylindern oder Spiralen angewendet.

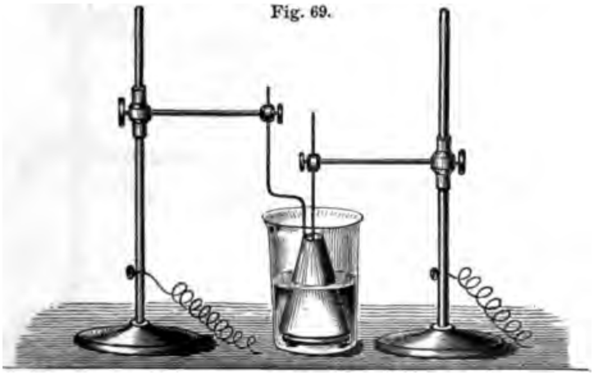
Nach Dr. A. Hase befestigt man beide Elektroden an einem Querarme, der in der Mitte durch Hartgummi oder ein dickes Stück Glasstab isolierend geteilt ist (von Paul Altmann, Berlin NW., zu beziehen).

Fig. 68.



Zylinder und Konus gestatten die Elektrolyse in Gegenwart ungelöster, auf dem Boden des Glases liegender Substanzen wie Gangart etc. und eignen sich deshalb besonders für die Kupferfällung aus der unfiltrierten Lösung, die man durch Einkochen der Proben von gebranntem Kupferschiefer (oder anderen Erzen) mit Salpetersäure und Schwefelsäure und Behandeln des Rückstandes mit Wasser erhält.

Fig. 69.



b) Die aus dünnem Platinblech (mit ca. 10 Proz. Iridiumgehalt) geschlagene oder gedrückte Schale nach Classen (Fig. 70 und 71, Schale und + Elektrode in halber nat. Größe), etwa 35 g schwer, Durchmesser 9 cm, 4,2 cm tief, 250 ccm Inhalt und die als + Elektrode

dienende, an einem starken Platindrahte befestigte, vielfach durchlochte Platinscheibe von 4,5 cm Durchmesser. (Für die Ausfällung des Bleies als Superoxyd wird eine innen durch das Sandstrahlgebläse „mattierte" Schale angewendet, an deren Oberfläche das PbO_2 besser haftet als an der gewöhnlichen glatten Schale.)

Fig. 70.



Die Schale wird auf den mit 3 Platinkontaktstiften versehenen Metallring des Stativs (Fig. 72) gestellt und die + Elektrode bei *e* festgeschraubt. Ring und Querarm sind an dem massiven Glasstabe *G* des Stativs befestigt; *n* und *p* sind die beiden Polschrauben.

Diese Anordnung gestattet ein Erwärmen des Inhaltes der Schale durch einen darunter gestellten Bunsenbrenner mit kleiner Flamme; ein etwa 1 cm unter der Platinschale durch einen Dreifuß gehaltenes Schälchen aus dünner Asbestpappe bewirkt dabei eine gleichmäßige Verteilung der Wärmezufuhr.

Fig. 71.

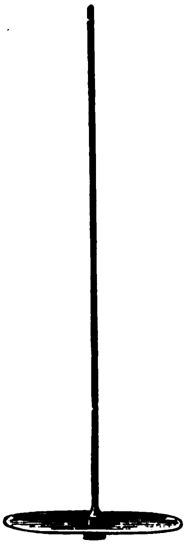
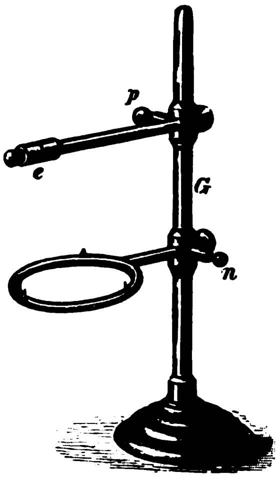


Fig. 72.

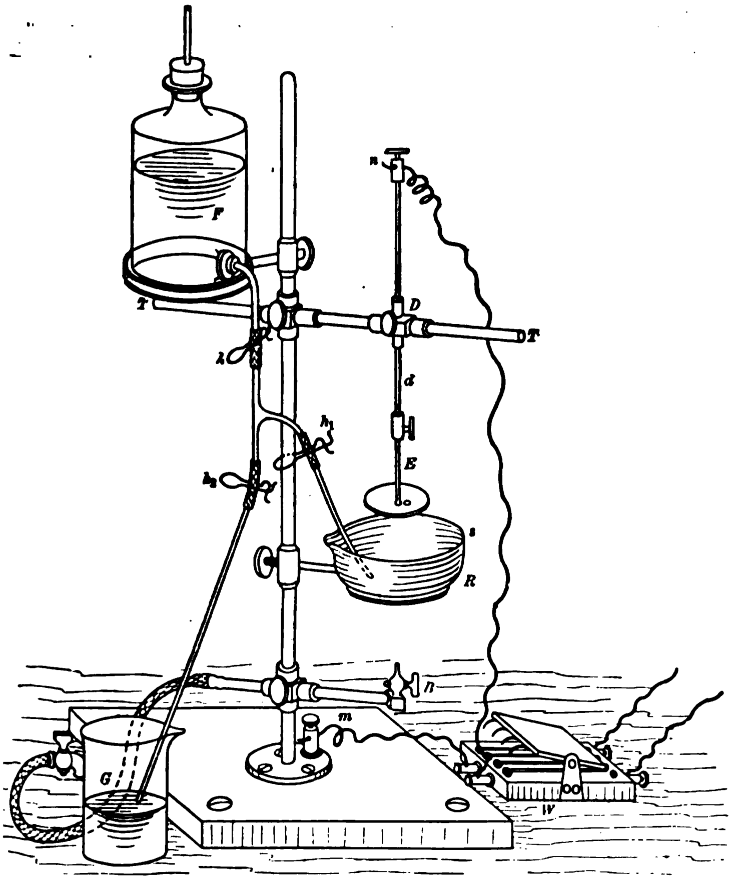


Verluste durch Verspritzen von Flüssigkeit durch die aufsteigenden Gasbläschen werden bei Anwendung des Zylinders, des Konus und der Classenschen Schale durch Bedecken der betreffenden Gefäße mit den beiden Hälften eines durchgeschnittenen Uhrglases vermieden, deren

ten man wegen der Drähte an den entsprechenden Stellen eingefeilt (kleine Rundfeile und Terpentinöl).

Recht praktisch ist das von v. Klobukow kontruierte Universal-v (Fig. 73) für das Arbeiten mit der Classenschen Schale.

Fig. 73.



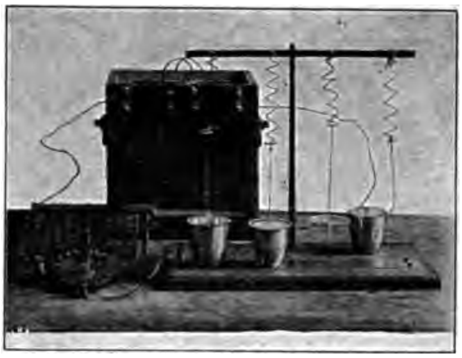
Vielfach bewährt hat sich ferner das (von Max Kaehler & Martini, n W., Wilhelmstr. 50, zu beziehende) elektrolytische Universal-von Dr. Franz Peters (Zsch. f. Elektrochemie, 1899/1900, S. 277).

c) Der Apparat von R. Finkener, bestehend aus einem 60 bis schweren Platintiegel von 150 ccm Inhalt, 65 mm Höhe und 60 mm Weite, der aus gewundenem Platindraht resp. Draht mit ange-

schmolzenem Blechstück hergestellten + Elektrode, die ein durchbohrtes Uhrglas trägt und dem dazu gehörigen Stativ. Die Fig. 74 zeigt einen Akkumulator (2 Zellen in Celluloid), einen aus Neusilberdrähten bestehenden „Widerstand" bis zu 5 Ohm und ein vom Verf. mit Vorliebe benutztes Stativ mit Schieferplatte und vergoldetem Kupferstreifen zur gleichzeitigen Ausführung von 4 Elektrolysen.

Die Apparate von Herpin und Riche (siehe Classen, Elektrolyse) sind durchaus brauchbar, werden aber weniger häufig angewendet; Riche benutzte schon das von Classen adoptierte Stativ mit starker Glasstange für seinen Apparat.

Fig. 74.



Ausführung der Elektrolyse. Die salpetersaure Lösung soll höchstens 10 Proz. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 enthalten, wenn andere Metalle außer Kupfer zugegen sind; für reine Kupferlösungen genügen 3 Proz. Schwefelsaure Lösungen enthalten zweckmäßig 3—5 Proz. H_2SO_4 und 0,5 Proz. Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. Ohne Zusatz von etwas Salpetersäure fällt das Kupfer leicht schwammig aus; es haftet dann nicht fest an der Wandung des Konus, der Schale oder des Tiegels, wodurch beim Abspülen bezw. Ausspülen Verluste entstehen.

Bei der Analyse der meisten Kupferlegierungen erhält man nach der Abscheidung des Zinns und dem Eindampfen der salpetersauren Lösung mit Zusatz von Schwefelsäure zur Abscheidung des Bleies eine Sulfatlösung, die sich sowohl zur elektrolytischen Abscheidung des Kupfers, als auch zur späteren Ausfällung des Zinks oder Nickels eignet. Man vermeidet in diesen Fällen einen größeren Zusatz von Salpetersäure, weil diese durch die Elektrolyse zum größten Teil in Ammoniumnitrat umgewandelt wird. Letzteres stört die elektrolytische Ausfällung

des Nickels (aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung) und verzögert auch die quantitative Ausfällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff aus der neutralisierten und stark verdünnten Lösung.

Mäßiges Erwärmen der Kupferlösungen (auf ca. 30°) beschleunigt die Ausfällung sehr erheblich.

Der Abstand der Elektroden voneinander betrage bei schwächeren Lösungen 5 mm, bei stärkeren 10 mm.

Bei Anwendung eines Stromes von 1—1,5 Ampère (für 100 qcm Kathodenfläche) und 2,2—2,7 Volt Spannung ist die quantitative Abscheidung von 1 g Kupfer in 6—7 Stunden beendet, bei geringerer Stromstärke verlangsamt sich die Abscheidung entsprechend. Man darf nie verabsäumen zu prüfen, ob die Ausfällung eine vollständige ist. Zu dem Zwecke verdünnt man die Lösung im Glase, in der Schale oder dem Tiegel durch Zusatz von 10—20 ccm Wasser, mischt und läßt den Strom noch $^1/_2$—1 Stunde einwirken. Hat sich nach dieser Zeit kein Hauch von Kupfer auf der vorher nicht benetzten Platinfläche abgeschieden, so ist die Ausfällung beendet; Spuren von Kupfer können trotzdem noch in der Lösung sein. Andernfalls wird diese Operation wiederholt, zuletzt werden auch wohl einige ccm mit der Pipette entnommen und im Reagensglase mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, wobei keine Braunfärbung eintreten darf.

Nach beendeter Abscheidung des Kupfers wird die saure Lösung aus dem Becherglase oder der Schale durch Einsetzen eines Hebers entfernt und durch reines Wasser ersetzt, bis Lackmuspapier nur noch schwach gerötet wird. Dann erst unterbricht man den Strom und nimmt den Apparat auseinander. Konus oder Zylinder werden schnell in ein größeres Glas mit Wasser getaucht, herausgenommen, ein zweites Mal mit Wasser abgespült, eine Minute auf Fließpapier gestellt, in ein zylindrisches Gefäß mit absolutem Alkohol getaucht, wieder auf Fließpapier gestellt und zuletzt 1—2 Minuten einige cm über einem erhitzten Blech oder einer Schale durch die aufsteigende, erhitzte Luft getrocknet. Nach 20—30 Minuten wird die Gewichtszunahme (Kupfer) auf der Wage ermittelt, der Konus in ein mit starker Salpetersäure gefülltes Glas gestellt, nach der Auflösung des Kupfers abgespült und für eine neue Elektrolyse benutzt. Sein Gewicht wird von Zeit zu Zeit, etwa alle 14 Tage, kontrolliert.

Die Schale spült man nach dem Abnehmen vom Stativ schnell 3 mal mit je 10—20 ccm Wasser und dann 1 mal mit 10 ccm absolutem Alkohol aus und trocknet sie im Luftbade bei 90° oder auf einem kochenden Wasserbade. Wenn man das Auseinandernehmen sehr schnell, etwa in einer $^1/_4$ Minute, bewirkt, kann man das Abhebern der Flüssigkeit und die damit verbundene starke Verdünnung vermeiden, ohne daß

sich mehr als einige Zehntel mg Kupfer wieder auflösen. Dies gilt besonders auch für die Benutzung des Tiegels. Man hat dann den Vorteil, z. B. die elektrolytische Abscheidung des Nickels aus der entkupferten Lösung ohne zeitraubendes Eindampfen ausführen zu können. Der Tiegel wird wie die Schale ausgespült, getrocknet und nach $1/2$ Stunde gewogen; die an der + Elektrode haftende Flüssigkeit wird mit der Spritzflasche abgespült und der Hauptmenge hinzugefügt. Vor der Elektrolyse dürfen Zylinder und Konus nur am Draht, Schale und Tiegel nur an der Außenfläche angefaßt werden, weil sonst die von der Haut übertragene minimale Fettmenge die Abscheidung des Kupfers auf den berührten Platinflächen verzögert.

Einfluß anderer Metalle und Metalloide auf die Kupferfällung. In der Kupferlösung enthaltenes Zink, Nickel und Kobalt und kleinere Mengen von Eisen stören die Kupferausfällung nicht; viel Eisen wirkt durch auflösende Einwirkung des vorhandenen oder erst bei der Elektrolyse entstehenden Ferrisalzes auf bereits abgeschiedenes Kupfer nachteilig. In diesem Falle verdünnt man die Lösung stark und elektrolysiert mit erhöhter Stromstärke; noch besser ist die Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff oder Natriumthiosulfat aus der schwefelsauren Lösung, Behandlung des Cu S mit Salpetersäure, bis der abgeschiedene Schwefel reingelb geworden, Filtrieren und Elektrolysieren der reinen Kupferlösung.

Blei wird gewöhnlich vorher als Sulfat abgeschieden. Ist es in der salpetersauren Lösung enthalten, so scheidet es sich durch die Elektrolyse als dunkelbraunes, wasserhaltiges Bleisuperoxyd an der Anode ab. Beim Vorhandensein größerer Bleimengen benutzt man die mattierte Platinschale als Anode und schlägt das Kupfer auf der Platinscheibe nieder. In Gegenwart von Schwefelsäure geht solche zum Teil in das Bleisuperoxyd.

Mangan gibt in Lösungen, die über 3 Proz. HNO_3 enthalten, keine Fällung, sondern nur Violettfärbung durch Übermangansäure; aus schwefelsauren Lösungen fällt es als dunkelbraunes, wasserhaltiges Dioxyd, das nur zum Teil an der Anode haftet und in größerer Menge in Flocken in der Flüssigkeit schwebt.

Quecksilber geht in den Kupferniederschlag und wird zweckmäßig durch Glühen oder Rösten der betreffenden Erzprobe etc. vor der Auflösung entfernt.

Silber und Wismut scheiden sich mit dem Kupfer aus, ersteres zum Teil auch als Superoxyd an der Anode. Man fällt das Silber aus der Lösung durch eine nach der vorangegangenen Silberbestimmung genau berechnete Menge verdünnter Kochsalzlösung, filtriert das Chlorsilber ab und elektrolysiert. Das Silber bleibt als Ag Cl bei dem Un

gelösten auf dem Filter, wenn das betreffende Erz zuerst mit Königswasser und dann mit Schwefelsäure behandelt worden war. Wismut wird in dem Kupferniederschlage nachträglich nach dem S. 222 beschriebenen Verfahren bestimmt und in Abzug gebracht.

Zinn und nahezu alles vorhandene Antimon scheiden sich vorher ab, wenn die Probesubstanz zuerst mit Salpetersäure behandelt wurde. In Lösung befindliches Zinn bildet nach der Kupferausfällung einen grauen Überzug. Antimon und Arsen fallen zum kleineren Teil schon mit dem Kupfer, der größere Teil scheidet sich erst nach Beendigung der Kupferfällung als schwarzer Überzug auf dem Fällkupfer aus. Spuren von As und Sb bilden eigentümliche, schwarze, kommaähnliche Vertikalstriche auf dem Kupfer, bei viel As oder Sb schwimmen schließlich auch schwarze Flocken davon in der Flüssigkeit.

Durch Arsen, Antimon oder beide verunreinigtes Fällkupfer wird häufig in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Beseitigung des großen Überschusses von Salpetersäure eingedampft, mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak übersättigt und dann nach Parkes mit Cyankaliumlösung titriert (s. S. 206). Da jedoch größere As- oder Sb-Mengen hierbei den Kupfergehalt zu hoch finden lassen, ist es besser, diese Verunreinigungen schon vorher zu beseitigen. Dies kann auf verschiedene Weise bewirkt werden: Ist nur Arsen zugegen, so werden nach A. H. Low 2 ccm einer Lösung von 2 g Schwefel in 10 ccm Brom zur salzsauren Lösung gesetzt, gekocht, starke Schwefelsäure hinzugefügt und zur Trockne eingedampft. Bei Gegenwart von Antimon wird die sehr konzentrierte salzsaure Lösung nach Heath (Chem.-Ztg. 1898, Rep. S. 9) mit der Lösung von Schwefel in Brom zur Sirupskonsistenz eingedampft und nach einem weiteren Zusatze von 20 ccm reinem Brom so lange (bis fast auf 300° C.) weiter erhitzt, bis keine Dämpfe von Antimonbromür mehr entweichen. Dieses Verfahren eignet sich besonders für sehr unreine Schwarzkupfersorten.

Arsen- und antimonhaltige Erze, Kupferspeisen etc. schmilzt man im sehr fein gepulvertem Zustande, innig gemischt mit dem 6-fachen Gewicht einer Mischung von gleichen Teilen Schwefel und wasserfreier Soda oder der 6-fachen Menge von entwässertem Natriumthiosulfat in einem bedeckten Porzellantiegel über einer kleinen Bunsenflamme, bis kein Schwefel mehr entweicht, extrahiert die erkaltete Schmelze mit kochendem Wasser, wäscht den Rückstand mit ausgekochtem, heißem und mit etwas Schwefelammonium versetztem Wasser aus, erwärmt ihn mit Salpetersäure, dampft mit Schwefelsäure ein u. s. w.

Antimon, Arsen und Zinn lassen sich auch durch Digerieren mit einer gelben Schwefelnatriumlösung aus dem unreinen CuS-Niederschlage entfernen.

Die Behandlung der Erze, Kupfersteine etc. mit reinem und trockenem Chlor in der Kugelröhre[1]) wobei S, As, Sb, Sn, Se, Te, Bi, auch etwas Zink und Eisen als Chloride in die Vorlage entweichen, wird in der Praxis nur selten vorgenommen, da es sich gewöhnlich nur um Einzelbestimmungen, nicht um ganze Analysen der Erze handelt.

Aus den vorstehenden Erörterungen ergibt sich die Notwendigkeit, das Kupfer vor seiner Abscheidung durch die Elektrolyse von einer Anzahl dasselbe häufig begleitender Metalle u. s. w. auf rein chemischem Wege zu trennen.

3. Die Bestimmung des Kupfers als Sulfür (Cu_2S) nach Heinrich Rose[2]).

Diese sehr genaue Methode beruht auf der Ausfällung des Kupfers als CuS aus stark schwefelsaurer oder salzsaurer, eventl. erwärmter Lösung durch fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff, Abfiltrieren des sehr voluminösen, grünlichschwarzen Niederschlages, Auswaschen mit stark verdünntem und mit einem Tropfen Schwefelsäure angesäuertem Schwefelwasserstoff-Wasser, Trocknen, Veraschen des Filters im Roseschen Tiegel, Hinzufügen des CuS und einiger dcg Schwefel, gelindes, dann sehr starkes Erhitzen (20—30 Minuten) in einem Strome von reinem und trockenem Wasserstoff, Erkaltenlassen im Wasserstoffstrome und Wägen des grauschwarzen, krystallinischen Cu_2S mit 79,87 Proz. Kupfer.

Nach Hampe soll das Gewicht des Cu_2S nicht über 0,2—0,3 g betragen, da größere Mengen von CuS sich nicht in die konstante Verbindung Cu_2S überführen lassen. Nach den Erfahrungen des Verf. läßt sich 1 g Kupfer in reines Cu_2S überführen, wenn nur stark genug (z. B. mit einem Muencke-Brenner) im Wasserstoffstrome geglüht wird.

Die Methode ist besonders brauchbar für die Abscheidung des Kupfers aus Lösungen, welche keine ebenfalls aus starksaurer Lösung fällbaren Metalle (Pb, Bi, Cd, Ag, Sn, Sb) enthalten, und ermöglicht eine Trennung des Kupfers von Zink, Nickel und Kobalt, Mangan und Eisen.

In den Niederschlag gegangenes Quecksilber und Arsen verflüchtigen sich beim Glühen im Wasserstoffstrome. Viel Arsen erfordert wiederholtes Glühen mit Schwefelzusatz.

Ausführung. Die verdünnte Lösung muß stark sauer sein, um Mitfallen von Zink zu verhindern; 500 ccm Flüssigkeit enthalten zweckmäßig 75—100 ccm der gewöhnlichen 25-proz. Salzsäure oder 10 ccm

---

[1]) Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., II, S. 493 und 494.

[2]) H. Rose, Handbuch d. analyt. Chemie, 6. Aufl. von R. Finkener, S. 173; Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., I, S. 186 und 187.

H_2SO_4. Man erwärmt das mit einem Uhrglase bedeckte Becherglas im Wasserbade, bis die Lösung ca. 70° angenommen hat, und leitet H_2S im flotten Strome bis zur vollständigen Fällung ein. Zum Auswaschen auf dem Filter dient mit H_2SO_4 angesäuertes, sehr verdünntes Schwefelwasserstoffwasser; ein Rückhalt von Salzsäure in dem Niederschlage kann bei dem späteren Erhitzen einen Verlust durch Verflüchtigung von Chlorkupfer verursachen.

Da das Verfahren zeitraubend und umständlich ist, wird es selten bei technischen Untersuchungen angewendet; die Fällung des Kupfers durch Natriumthiosulfat (siehe 4) und Überführung des CuS in CuO gelingt schneller und ist hinreichend genau.

4. Die Fällung des Kupfers durch Natriumthiosulfat.

Eine wässerige Lösung von Natriumthiosulfat wurde zuerst von G. Vortmann (Zsch. analyt. Chem. 1881, 416) und A. Orlowski (Zsch. analyt. Chem. 1882, 215) als Ersatz für Schwefelwasserstoff bei qualitativen Analysen, späterhin auch zur quantitativen Abscheidung des Kupfers empfohlen, das nach Vortmann und Orlowski schließlich als Cu_2S zu wägen war. Vortmann empfahl dies Verfahren auch zur Trennung des Kupfers vom Kadmium, das aus saurer Lösung nicht durch $Na_2S_2O_3$ gefällt wird. H. Nissenson und B. Neumann (Chem.-Ztg. 1895, 1591 und 1592) haben diese Methode abgeändert und erheblich vereinfacht, indem sie das CuS durch Rösten im Porzellantiegel in reines, wägbares Kupferoxyd überführen. Das so abgeänderte Verfahren ist durchaus empfehlenswert und in vielen technischen Laboratorien eingeführt.

Nissenson und Neumann analysieren Kupfersteine und Kupferbleisteine, die außer Kupfer, Blei und Schwefel viel Eisen, häufig auch Zink und Arsen enthalten, in folgender Weise: 1 g der feingepulverten Probe wird im Erlenmeyerkolben auf dem Sandbade in 7–10 ccm HNO_3 (1,4 spez. Gew.) gelöst, die Lösung nach Zusatz von 10 ccm destillierter H_2SO_4 bis zum Auftreten weißer Dämpfe von H_2SO_4 eingekocht, der erkaltete Rückstand mit Wasser aufgenommen, Silber durch einige Tropfen Salzsäure gefällt, abgekühlt, Bleisulfat, Kieselsäure und Chlorsilber auf einem Filter gesammelt und mit Wasser, dem 1 Proz. H_2SO_4 zugesetzt worden ist, zuletzt einmal mit reinem Wasser ausgewaschen. Die Weiterbehandlung des unreinen Bleisulfats siehe unter „Blei“ S. 253. Das Filtrat wird in einer geräumigen, halbkugelförmigen Porzellanschale mit ca. 5 g Natriumthiosulfat versetzt, gekocht, bis das Schwefelkupfer sich zusammengeballt hat, sofort filtriert und mit kochendem Wasser schnell ausgewaschen, das Filter mit Niederschlag

in einen geräumigen Porzellantiegel gebracht, auf dem Sandbade getrocknet und der Tiegel dann in die glühende Muffel gestellt. Hier verascht das Filter, CuS geht allmählich in CuO über, vorübergehend entstandenes Kupfersulfat verliert beim stärkeren Glühen seine Schwefelsäure vollständig. Der Tiegel wird nach der ersten Wägung nochmals stark bei reichlichem Luftzutritte geglüht u. s. f. bis zum konstanten Gewicht. Mit dem Schwefelkupfer gefällte kleine Mengen von Zinn, Arsen und Antimon verflüchtigen sich vollständig beim Rösten des CuS in der Muffel. Die von Nissenson und Neumann nach ihrem abgeänderten Verfahren erhaltenen Resultate stimmen mit den durch Elektrolyse erhaltenen vorzüglich überein.

In der Probesubstanz enthaltenes Zinn und Antimon scheiden sich zum größten Teil schon bei dem Kochen mit Salpetersäure ab und finden sich hinterher beim Bleisulfat; was davon in Lösung gegangen, wird nur zum kleinen Teil mit dem durch kurzes Kochen gefällten CuS abgeschieden und verflüchtigt sich (mit As) beim Glühen in der Muffel.

5. Die Fällung des Kupfers als Rhodanür ($Cu_2(CNS)_2$) nach Rivot.

Neutrale oder annähernd neutrale Lösungen von Kuprosalzen geben beim Zusatze von in Wasser gelöstem Kalium- oder Ammoniumrhodanid in hinreichender Menge einen weissen Niederschlag (mit einem Stich ins Violette) von Kupferrhodanür, der sich nach einigen Stunden quantitativ abscheidet. In Lösung befindliches Zink, Kadmium, Eisen, Nickel, Kobalt, Wismut, Zinn, Arsen und Antimon werden nicht gefällt, ein Umstand, der Hampe (Chem.-Ztg. 1893, 1691) zur Ausarbeitung einer hierauf beruhenden Methode der Garkupferanalyse von großer praktischer Bedeutung Veranlassung gab. Das Kupferrhodanür ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels in erheblicher Menge löslich, reines Wasser löst nur wenig davon.

Ausführung. Die konzentrierte salpetersaure oder schwefelsaure Auflösung eines Erzes, Hüttenproduktes oder einer Legierung (Messing, Tombak, Neusilber, Legierung der Nickelscheidemünzen, Kupfernickel u. s. w.), aus der Blei und Silber bereits abgeschieden ist, wird mit Natronlauge bis zur schwachen, bleibenden Trübung neutralisiert, mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von schwefliger Säure (30—50 ccm für 0,5 g Cu ausreichend) versetzt, auf ca. 40° C. erwärmt und mittels einer allmählich zugesetzten Lösung von Rhodankalium von bekanntem Gehalte gefällt. 1 ccm einer solchen Lösung, die 76,5 g KCNS in 1 Liter enthält, kann 0,05 g Kupfer fällen. Wegen der Löslichkeit des Kupferrhodanürs im Fällungsmittel wird ein möglichst geringer Überschuß davon angewendet.

Nach etwa 4 Stunden wird der Niederschlag auf einem sehr dichten Filter gesammelt und mit der eben nötigen Menge Wasser ausgewaschen. Hatte man das Filter (nach dem Trocknen bei 100—105° C.) gewogen, so kann das Gewicht des Rhodanürs durch vierstündiges Trocknen im Luftbade (bei 100—105°) ermittelt werden. Schneller ist die Umwandlung des Rhodanürs in Sulfür (Cu_2S) auszuführen. Zu diesem Zwecke wird Filter mit Inhalt schnell getrocknet, das Filter im Roseschen Tiegel verascht, das Rhodanür zugefügt, geglüht, nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Schwefel versetzt und im Wasserstoffstrome allmählich zum Glühen erhitzt, 15 Minuten im starken Glühen erhalten und im Wasserstoffstrome abgekühlt.

Bei Gegenwart von viel Eisen (z. B. in einer Auflösung von Kupferkies) entsteht beim Zusatze von Kaliumrhodanid zunächst eine dunkelblutrote Färbung von Eisenrhodanid, die durch die Einwirkung der schwefligen Säure allmählich verschwindet.

Die vorher erwähnten Metalle können aus dem Filtrate bestimmt werden, indem man zunächst eindampft, den kleinen Überschuß von Rhodankalium durch Erhitzen mit Salpetersäure zerstört und sie dann nach bekannten analytischen Methoden abscheidet. Zink z. B. fällt man durch Übersättigen der verdünnten Lösung mit Natriumkarbonat und Kochen als basisches Karbonat aus (Messinganalyse).

Nickel und Kobalt fällt man durch Natronlauge, Kochen mit Zusatz von Bromwasser als Sesquioxyde, wäscht kurze Zeit aus, löst die Oxyde in heißer, verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von wäßriger, schwefliger Säure, dampft ein, übersättigt mit Ammoniak und fällt beide Metalle elektrolytisch in der Schale, dem Tiegel oder auf dem Konus (Analyse der Reichsnickelmünzen, die 75 Proz. Cu und 25 Proz. Ni enthalten sollen).

Handelt es sich um Neusilber (Cu, Zn, Ni), so wird nach dem Eindampfen mit überschüssiger Schwefelsäure das Zink aus der sehr verdünnten (ca. 500 ccm), ganz schwach mineralsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, nach 12 Stunden das ZnS abfiltriert, mit verdünntem H_2S-Wasser, dem etwas $(NH_4)_2SO_4$ zugesetzt worden, ausgewaschen, getrocknet und nach dem Glühen mit Schwefelzusatz im Roseschen Tiegel im Wasserstoffstrome als ZnS gewogen. Aus dem eingedampften Filtrate vom ZnS-Niederschlage bestimmt man Ni + Co elektrolytisch.

Wegen der langsamen, quantitativen Abscheidung des Rhodanürs und seiner nicht unerheblichen Löslichkeit in Wasser bezw. der Lösung des Fällungsmittels wird die Rhodanürmethode weniger häufig als die vorbeschriebenen gewichtsanalytischen Methoden angewendet.

B. Mafsanalytische Methoden.

Von den sehr zahlreichen Methoden sollen hier nur diejenigen besprochen werden, welche vielfach in der Praxis eingebürgert sind.

1. Titration mit Zinnchlorür nach F. Weyl[1]).

Das Verfahren beruht auf der Reduktion des Kupferchlorids zu Chlorür durch Zinnchlorür in der Siedehitze. Man versetzt die heiße, salzsaure, von oxydierenden und reduzierenden Agentien vollkommen freie, intensiv grüne Kupferchloridlösung so lange mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür, bis die Grünfärbung vollständig verschwunden ist. Ein Tropfen konzentrierter Sublimatlösung soll in der fertig titrierten Lösung eine ganz schwache Trübung von Kalomel (Quecksilberchlorür) hervorrufen.

Die Endreaktion fällt also mit der vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit zusammen und ist natürlich nur bei gutem Lichte scharf zu erkennen. Balling[2]) hat sich sehr eingehend mit dieser Methode beschäftigt und keine größeren Differenzen als 0,1—0,2 Proz. gegenüber den besten gewichtsanalytischen Methoden erhalten.

Ausführung. Die Zinnchlorürlösung wird durch Auflösen von 6 g reinem Zinn oder der entsprechenden Menge von frisch hergestelltem käuflichem Zinnchlorür in 200 ccm reiner 25-proz. Salzsäure und Verdünnen der erkalteten Lösung mit ausgekochtem Wasser zu 1 Liter bereitet und (in Quantitäten von 3 Litern oder mehr) in einer Standflasche aufbewahrt, in welche für die ausfließende Lösung Kohlensäure eintritt, die sich in einem kleinen, direkt mit der Flasche verbundenen Kohlensäureentwickler erzeugt (Abbild. siehe Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, S. 290). Man benutzt diese Zinnchlorürlösung auch vielfach zur Titration des Eisens in Chloridlösungen.

Zur Herstellung der Kupferlösung von bekanntem Gehalt wägt man genau 7,854 g frisch hergestellten Kupfervitriol (kleine, zwischen Fließpapier abgepreßte Krystalle) ab und löst sie in Wasser zu 0,5 Liter. Hierin sind dann genau 2 g Kupfer enthalten. Statt dessen kann man auch 2 g elektrolytisches Kupfer in 8 ccm HNO_3 von 1,4 spez. Gew. lösen, mit 2 ccm H_2SO_4 bis zur vollständigen Austreibung der HNO_3 eindampfen und den Rückstand mit Wasser zum halben Liter lösen.

---

[1]) Zsch. anal. Chem. 9, S. 297.

[2]) Die Probierkunde von Carl M. A. Balling, Braunschweig 1879, S. 265 u. f. — Daselbst (S. 270 u. f.) finden sich auch Tabellen zur Berechnung der Kupfergehalte.

Man bringt zur Titerstellung der Zinnchlorürlösung 25 ccm der Kupferlösung (enthaltend 0,1 g Kupfer) in einen 200 ccm haltenden Kolben, versetzt mit 5 ccm reiner, rauchender Salzsäure, erhitzt zum Sieden und läßt so lange Zinnlösung aus der kurz vorher aus der Standflasche gefüllten Bürette einfließen, bis die Grünfärbung der im Sieden erhaltenen Flüssigkeit vollständig verschwunden ist. Bei einem neuen Zusatze von 5 ccm starker Salzsäure etwa eintretende grünliche Färbung wird durch einen oder einige Tropfen der Zinnchlorürlösung beseitigt. Der Titer der Zinnchlorürlösung ist häufig, etwa alle 8 Tage, mittels der zu diesem Zwecke in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrten Kupferlösung zu kontrollieren.

Den Kupfergehalt in Erzen bestimmt man, indem man (je nach dem Gehalt) 2—5 g des sehr feinen Pulvers im Kolben mit Königswasser kocht und mit Schwefelsäure bis nahezu zur Trockne eindampft. Beim Aufnehmen mit Wasser und Filtrieren bleiben Kieselsäure resp. unzersetzte Gangart, Bleisulfat und Chlorsilber auf dem Filter; das Filtrat wird zu 250 ccm verdünnt, 25 ccm davon in einer Kochflasche mit 5 ccm reiner und rauchender Salzsäure versetzt und genau wie bei der Titerstellung verfahren.

Bei Anwesenheit von Eisen, das fast immer zugegen ist, ist die mit Salzsäure versetzte Lösung gelbgrün gefärbt und der Verbrauch an Zinnchlorür dem Kupfer- und Eisengehalte entsprechend. Zur Ermittelung des Eisengehaltes wird eine besondere Portion von 25 ccm der Sulfatlösung mit Zinkgranalien erwärmt, vom abgeschiedenen Kupfer in ein Becherglas abgegossen, das Kupfer durch Dekantieren mit Wasser gewaschen und die vereinigten, eisenhaltigen Lösungen nach dem Abkühlen mit Kaliumpermanganat titriert. 55,88 Tl. Eisen verbrauchen ebensoviel Zinnchlorür wie 63,60 Tl. Kupfer.

$$\left\{\begin{array}{l} 2\,Cu\,Cl_2 + Sn\,Cl_2 = Cu_2\,Cl_2 + Sn\,Cl_4. \\ Fe_2\,Cl_6 + Sn\,Cl_2 = 2\,Fe\,Cl_2 + Sn\,Cl_4. \end{array}\right\}$$

Besser ist es, das abgeschiedene Kupfer mit dem Reste der (bleifreien) Zinkgranalien bis zur völligen Auflösung der letzteren mit verdünnter Schwefelsäure zu erwärmen, zu dekantieren, eine hinreichende Menge Salpetersäure dem Kupfer zuzufügen, mit H_2SO_4 abzudampfen und den von Salpetersäure befreiten Rückstand nach dem Lösen in wenig Wasser und Zusatz von Salzsäure wie oben zu titrieren. In der Lösung befindliche Antimonsäure (Chlorid) wird durch Zinnchlorür zu Antimonchlorür reduziert und dadurch der Kupfergehalt zu hoch gefunden. Dieser Fehler läßt sich dadurch beseitigen, daß man die titrierte Lösung 12—24 Stunden in einer offenen Schale stehen läßt (wobei das Kupferchlorür vollständig in Chlorid übergeht, das Antimonchlorür aber un-

verändert bleibt) und dann nochmals titriert. Aus der zweiten Titratio ergibt sich dann der richtige Kupfergehalt.

Arsen beeinträchtigt die Probe nicht. Nickel und Kobal müssen vorher beseitigt werden, am einfachsten, indem man das Kupfe durch Natriumthiosulfat (S. 201) fällt, das Sulfid mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt und die mit Salzsäure versetzte, schwefelsaur Lösung titriert.

Die Methode wird häufig angewendet, namentlich dort, wo di Zinnchlorürlösung auch zur Titration von Eisenlösungen benutzt wird.

Abänderung des Weylschen Verfahrens von Etard und Lebeau[1].

Eine mit konzentrierter, wäßriger Bromwasserstoffsäure versetzt Lösung von Kupferchlorid ist in der Siedehitze tief-dunkelviolett, ähn lich einer konzentrierten Lösung von Kaliumpermanganat, gefärbt. Dies Färbung bleibt beim Zusatze von Zinnchlorürlösung nahezu unveränder intensiv bis zum Reaktionsende, bei dessen Eintritt die Lösung plötzlich entfärbt wird.

Etard und Lebeau empfehlen, die Kupferchloridlösung mit kon zentrierter H Br-Lösung zu versetzen und mit einer Lösung von Sn Cl in wäßriger H Br-Säure zu titrieren.

Mit der ziemlich kostspieligen konzentrierten Bromwasserstoffsäur ist sehr vorsichtig umzugehen, sie ätzt sehr stark.

2. Parkes' Cyankaliummethode[2].

Diese Reduktionsmethode beruht auf der Entfärbung blauer, am moniakalischer Kupferoxydlösungen durch Cyankalium unter Bildung des farblos löslichen Kaliumkupfercyanürs:

$$2\,(Cu\,N_2\,O_6\,.\,4\,NH_3) + 5\,KCN + H_2O = Cu_2\,(CN)_2\,.\,2\,KCN + KCNO + 2\,K\,NO_3 + 2\,NH_4\,.\,NO_3 + 6\,NH_3\,.$$

Die Cyankaliumlösung wird durch Auflösen von 20 g möglichst reinem käuflichem Cyankalium (98 proz.) zu 1 Liter hergestellt und ihr Titer mit 100 ccm einer mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak versetzten Kupferoxydlösung ermittelt, die zweckmäßig 0,1 g Kupfer enthält Durch Auflösen von 1 g elektrolytischem Kupfer in 10 ccm $H\,NO_3$ von 1,2 spez. Gew., Einbringen in einen Literkolben, Versetzen mit Ammo niak und einer wäßrigen Lösung des käuflichen Ammoniumkarbonat

[1]) Chem.-Ztg. 1890 Rep., S. 85. — Berg- und Hüttenm. Ztg. 1890, S. 17 259; 1891, S. 28.

[2]) Balling, Probierkunde 1879, S. 274; dort auch Tabellen zur Gehalt berechnung.

(1:10) und Auffüllen zur Marke erhält man eine geeignete Kupferlösung. Man läßt in die in einer Porzellanschale befindliche Kupferlösung von Zimmertemperatur unter flottem Umrühren so lange Cyankaliumlösung aus der Bürette einfließen, bis die Flüssigkeit nur noch einen schwachen violetten Schein besitzt; nach 1—2 Minuten tritt dann vollkommene Entfärbung ein.

Brauchbare Resultate erhält man nur, wenn bei allen Titrationen unter gleichen Verhältnissen in Bezug auf den Gehalt an Kupfer, Ammoniak und Ammoniumsalzen bei Zimmertemperatur gearbeitet wird!

Nickel und Kobalt dürfen wegen der Färbung ihrer ammoniakalischen Lösungen nicht zugegen sein. Mangan ist vorher (durch Erwärmen der ammoniakalischen Lösung nach Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd) abzuscheiden. Zink in größerer Menge erhöht den Cyankaliumverbrauch bedeutend und macht die Probe unbrauchbar. Arsen und Antimon dürfen nur in geringer Menge (etwa bis 0,5 Proz.) vorhanden sein. Blei und Silber sind vorher abzuscheiden.

Ausführung. Man benutzt die Methode hauptsächlich zur Bestimmung des Kupfergehaltes in Erzen, Kupfersteinen und unreinem Fällkupfer.

Von einer Kupferkieslösung z. B., welche hauptsächlich die Sulfate von Kupfer und Eisen enthält (hergestellt nach der schwedischen Probe S. 185) entnimmt man eine 1 g Substanz entsprechende Menge, verdünnt sie in einem bauchigen Kolben auf 200 ccm, versetzt mit 30 ccm starken Ammoniaks, schwenkt den Kolben um und erhitzt ihn auf dem Sandbade bis zum Zusammenballen des voluminösen Niederschlages von Eisenhydroxyd. Dann filtriert man in einen $^1/_2$-Literkolben, wäscht kurze Zeit mit kaltem Wasser aus, löst den Filterinhalt in möglichst wenig heißer, verdünnter Schwefelsäure, verdünnt die Lösung in einem Becherglase, fällt wieder mit ca. 30 ccm Ammoniak und bringt das deutlich blau gefärbte Filtrat ebenfalls in den Meßkolben. Selbst nach dieser zweiten Fällung mit Ammoniak hält das Eisenhydroxyd noch Kupferoxyd zurück. Der Meßkolben wird durch Eintauchen in kaltes Wasser gekühlt, bis der Inhalt Zimmertemperatur angenommen hat, nach dem Zusatze von Ammoniumkarbonatlösung (30 ccm der Lösung 1 : 10) zur Marke aufgefüllt und die Lösung gut durchgemischt. (Man benutze wegen des schnelleren Durchmischens der Flüssigkeit beim wiederholten Umkippen des verschlossenen Meßkolbens nur solche, deren Marke unten am Halse, dicht über der Bauchung angebracht ist.) Zur Titration werden 100 ccm mit der Pipette entnommen, in eine Porzellanschale gebracht und wie bei der Titerstellung (siehe oben) verfahren.

Vergleicht man das Resultat dieser Bestimmung mit dem aus der schwedischen Probe oder der elektrolytischen Bestimmung erhaltenen, so ergibt sich (wenn das Erz keinen hohen Zinkgehalt besitzt) stets ein

zu niedriges Resultat, weil eben das zweimal gefällte Eisenhydroxyd noch Kupferoxyd zurückhält. Aus diesem Grunde fällt man besser aus eisenreichen Lösungen (von Kupferkies, kupferarmem und eisenreichem Kupferstein etc.) zunächst das Kupfer als Metall durch Eisen oder Zink (siehe schwedische Probe) oder als Schwefelkupfer (siehe Sulfürprobe) aus, löst in Salpetersäure, verdünnt, übersättigt mit Ammoniak, filtriert, wenn nötig, und titriert dann erst die alles Kupfer enthaltende Lösung. Hatte man mit H_2S oder mit $Na_2S_2O_3$ gefällt, so wird man es vorziehen, das Sulfid durch Rösten (S. 201) in wägbares Kupferoxyd überzuführen. Eisenarme Kupfererze (Malachit, Lasur, Phosphate) und Kupfersteine, auch durch wenig Arsen oder Antimon verunreinigte Fällkupfer geben, nach dieser Methode probiert, gute Resultate.

Steinbecks abgeänderte Parkes-Methode[1]).

Dieses seinerzeit von der Mansfeldschen Gewerkschaft in erster Linie prämiierte Verfahren ist speziell für die Gehaltsbestimmungen der Kupferschiefer und ähnlicher, bleifreier Erze bestimmt.

5 g feingepulverter Kupferschiefer (bituminöse Erze werden vorher im Porzellantiegel geröstet) werden im Kolben mit 40—50 ccm Salzsäure (1,16 spez. Gew.) übergossen und erwärmt, wobei sich der vorhandene kohlensaure Kalk auflöst und wenig Schwefelwasserstoff entweicht. Dann werden 6 ccm verdünnte Salpetersäure (gleiche Teile Säure von 1,2 spez. Gew. und Wasser) zugesetzt, der Kolben $^1/_2$ Stunde auf dem Sandbade erwärmt und schließlich 15 Minuten gekocht. Die heiße, verdünnte Lösung wird (zur Ausfällung des Kupfers nach dem Verfahren von Mohr) in ein ca. 400 ccm fassendes Becherglas filtriert, in dem ein Stäbchen von bleifreiem Zink auf einem Streifen Platinblech steht. Nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde ist die Ausfällung beendet (Prüfung einer herausgenommenen Probe mit H_2S) und das Zink aufgelöst. Durch wiederholtes Aufgießen von Wasser und Dekantieren wird das Fällkupfer gereinigt, aus dem Waschwasser abgesetzte kleine Kupfermengen hinzugetan, je nach der Menge in 8—16 ccm der oben erwähnten, verdünnten Salpetersäure in der Wärme gelöst, die Lösung abgekühlt, mit 40 ccm verdünntem Ammoniak (aus 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Ammoniak von 0,93 spez. Gew.) übersättigt und die blaue Lösung mit einer Cyankaliumlösung titriert, von der 1 ccm = 0,005 g Kupfer entspricht.

Über den Wert der Cyankaliummethode sind die Urteile der Praktiker sehr verschieden; als Betriebsprobe ist sie durchaus geeignet, im Erzhandel ist sie durch die elektrolytische Kupferbestimmung und die Sulfürprobe fast gänzlich verdrängt worden.

[1]) Zsch. anal. Chem. 8, S. 9.

3. Titration mit Rhodanammonium nach Volhard.

Die sehr brauchbare Methode besteht in der Ausfällung des Kupfers aus einer nahezu neutralen, heißen und mit SO_2 gesättigten Lösung als Rhodanür (siehe auch S. 202) durch einen geringen Überschuß einer (abgemessenen) Rhodanammoniumlösung von bekanntem Gehalte und dem Zurücktitrieren des Überschusses des Fällungsmittels in der Kälte und nach Zusatz von Ferrisulfat und Salpetersäure mit einer Silbernitratlösung.

Silber, Quecksilber, Chlor, Brom, Jod und Cyan dürfen nicht vorhanden sein und werden vorher abgeschieden bezw. ausgetrieben.

Ausführung. Die betreffende salpetersaure oder schwefelsaure Lösung wird annähernd mit chlorfreiem Natriumkarbonat oder Ätznatron neutralisiert, für etwa 0,5 g Cu ca. 50 ccm gesättigte, wäßrige schweflige Säure zugesetzt, zum Sieden erhitzt und mit einem Überschusse einer auf Silber gestellten Rhodanammoniumlösung gefällt. (Da 107,934 Teile Silber ebenso viel NH_4CNS zur Fällung brauchen wie 63,6 Tl. Kupfer, ist der Silbertiter mit $\frac{63,6}{107,934} = 0,5892$ zu multiplizieren.)

Bei diesen Operationen wird zweckmäßig ein $^1/_2$ Literkolben benutzt, andernfalls spült man die gesamte Flüssigkeit nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur in einen solchen, verdünnt bis zur Marke, mischt, läßt kurze Zeit stehen und filtriert einige hundert ccm durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Becherglas ab.

100 ccm des Filtrats werden darauf mit 5 ccm kaltgesättigter Eisenalaunlösung und einigen Tropfen reiner Salpetersäure versetzt und bis zum Verschwinden der Eisenrhodanidfärbung mit auf Rhodanammoniumlösung gestellter Silbernitratlösung titriert. Hieraus ergibt sich die zur Fällung des Kupfers gebrauchte Menge NH_4CNS und der Kupfergehalt der Probesubstanz.

In Schwarzkupfer, Legierungen, Kupfersteinen und Erzen von annähernd bekanntem Kupfergehalt läßt sich dieser in kurzer Zeit und einer für technische Zwecke hinreichenden Genauigkeit bestimmen. Der durch die Vernachlässigung des Volumens des festen Kupferrhodanürs entstehende Fehler ist ohne Einfluß auf das Resultat.

4. Die von Low abgeänderte de Haensche Jodidmethode[1].

Die in Deutschland wenig übliche Methode von de Haen (Ann. Chem. Pharm. **91**, 237) wird in der von Low empfohlenen Modifikation in den Vereinigten Staaten, namentlich im Erzhandel, viel angewendet;

[1]) Engin. and Mining Journal, 9. Februar 1895. — Berg- und Hüttenm. Ztg. 1896, S. 174.

Low stellt diese Methode in Bezug auf Genauigkeit und Schnelligkeit der Ausführung über die elektrolytische!

Ausführung. Zur Titerstellung der durch Auflösen von 38 g reinem Natriumthiosulfat zu 1 Liter bereiteten Lösung werden 0,2 g chemisch reines Kupfer in einem 250 ccm fassenden Kolben in 4 ccm konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Lösung unter Vermeidung von Überhitzen auf 1—2 ccm eingeengt, 5 ccm Wasser zugesetzt, mit 5 ccm starkem Ammoniak übersättigt und 1 Minute gekocht. Das Kochen ist unerläßlich, weil sich die Flüssigkeit sonst späterhin gegen Jodkalium so verhält, als ob sie freie Salpetersäure enthielte.

Man setzt dann 6 ccm Eisessigsäure und darauf 40 ccm kaltes Wasser zu, kühlt vollständig ab, trägt 3 g Jodkalium ein und schwenkt den Kolben bis zur Auflösung des KJ um.

Die Umsetzung (Ausfällung von Kupferjodür und Abscheidung von Jod) geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2(Cu . 2\,C_2H_3O_2) + 4\,KJ + aq. = Cu_2J_2 + 4\,(KC_2H_3O_2) + 2\,J + aq.$$

Zu der durch freies Jod braun gefärbten Flüssigkeit läßt man so lange von der Thiosulfatlösung aus der Bürette hinzufließen, bis die Färbung weingelb geworden, dann wird Stärkelösung bis zur deutlichen Blaufärbung zugesetzt und unter Umschwenken bis zum Verschwinden der Jodamylfärbung titriert. Jod und Natriumthiosulfat geben Natriumtetrathionat und Jodnatrium:

$$2(Na_2S_2O_3) + 2\,J + aq. = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ + aq.$$

Die Stärkelösung wird alle zwei Tage frisch hergestellt, indem man 0,5 g Stärke mit $^1/_4$ Liter kaltem Wasser verrührt und bis zum Sieden erhitzt; die aus ganz reinem Thiosulfat durch Auflösen in reinem und luftfreiem Wasser bereitete Lösung hält sich einen Monat unverändert (vgl. I, 131, 137).

Erze werden nach Low in folgender Weise behandelt: 1 g des sehr fein zerriebenen Pulvers wird in einem 250 ccm fassenden Kolben mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure übergossen und damit fast bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Zusatz von 10 ccm konzentrierter Salzsäure 2—3 Minuten gekocht, 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und über freier Flamme bis zur reichlichen Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen eingekocht. Zu dem erkalteten Rückstande setzt man 10 ccm Wasser, kocht auf und filtriert von dem Bleisulfat und dem Ungelösten (Gangart, Schwefel etc.) ab in ein Becherglas von 3 Zoll (8 cm) Durchmesser und niedriger, amerikanischer Form. Auf dem Boden des Becherglases befindet sich ein ca. 4 cm breiter und 7 cm langer Streifen von dickem Aluminiumblech, dessen Enden umgebogen sind, um festes Aufliegen auf dem Boden des Glases zu vermeiden.

Das Aluminium muß frei von Kupfer sein, der Streifen kann mehrmals benutzt werden. Man sorgt dafür, daß Filtrat und Waschwasser zusammen nicht über 75 ccm betragen, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglase und kocht 6—7 Minuten stark. Die Kupferfällung ist dann beendet, verdünntere Lösungen müssen entsprechend länger kochen. Nunmehr bringt man die entkupferte Lösung und möglichst viel von dem Fällkupfer (durch Abspülen des Aluminiums mit der Spritzflasche) in den zuerst gebrauchten Stehkolben, stellt das Becherglas vorläufig bei Seite, dekantiert die entkupferte Lauge aus dem Kolben ab durch ein kleines Filter und wiederholt dies 3 mal mit wenig heißem Wasser. Der Trichter wird dann über das Becherglas gestellt, das Filter mit 3—4 ccm starker Salpetersäure betropft, mit wenig heißem Wasser ausgewaschen; die saure Lösung, welche auch das am Aluminium haftende Kupfer aufgenommen hat, spült man in den Kolben zu der Hauptmenge des Fällkupfers, löst dieses durch Erhitzen des Kolbens über freier Flamme, setzt 0,5 g Kaliumchlorat hinzu, um etwa vorhandenes Arsen zu Arsensäure zu oxydieren, kocht bis auf 1—2 ccm ein, wobei sich keine basischen Kupfersalze abscheiden dürfen, und verfährt dann genau wie bei der Titerstellung.

Da 1 g reines Kupfer 5,24 g Jodkalium erfordert, genügen, bei einer Einwage von 1 g Erz, 3 g Jodkalium für alle Erze mit weniger als 50 Proz. Kupfergehalt. Für sehr reiche Erze nimmt man 5 g KJ.

Arsen als Arsensäure stört die Probe nicht, dagegen ist ein (nicht häufig vorkommender) Wismutgehalt wegen der intensiv gelben Farbe der Lösung des Kalium-Wismutjodids beim Titrieren hinderlich und kann zu spätes Zusetzen der Stärkelösung veranlassen. Mit einer Jodlösung von bekanntem Titer (gestellt auf die Thiosulfatlösung) läßt sich schnell Abhilfe schaffen.

Die von Low erreichte Genauigkeit ist erstaunlich; jedenfalls verdient seine Methode Beachtung.

C. Kolorimetrische Proben.

Sie bezwecken die Ermittelung des Kupfergehaltes blauer, ammoniakalischer Kupferoxydlösungen von bestimmtem Volumen durch Vergleichung mit der Färbung von Normallösungen mit bekanntem Kupfergehalte in gleich dicker Schicht und von gleichem Volumen. Wie bei allen kolorimetrischen Proben liegt auch hier die Voraussetzung zu Grunde, daß die Intensität der Färbung bei der Vergleichung gleich dicker Schichten des Normalvolumens direkt proportional dem Gehalte der Flüssigkeit an färbender Substanz ist.

Ursprünglich (von Jacquelin, von Hubert u. a.) mit Benutzung graduierter Röhren, wie sie bei der Eggertzschen kolorimetrischen Kohlenstoffbestimmung (siehe S. 66) angewendet werden, auch für die Gehaltsbestimmung reicherer Erze etc. empfohlen, dient die Methode jetzt fast ausschließlich in der Abänderung von Heine zum Probieren armer Erze, Hüttenprodukte und Schlacken, deren Kupfergehalt bis 1 Proz. oder wenig darüber beträgt.

Intensiv gefärbte Lösungen lassen sich schlecht vergleichen; verdünnt man die zu stark gefärbte Lösung zum Vielfachen des Normalvolumens und taxiert dann den Gehalt der verdünnten Lösung durch Vergleich mit den Musterflüssigkeiten, so ist das Resultat z. B. bei vierfacher Verdünnung der ursprünglichen Lösung mit 4 zu multiplizieren, wodurch sich der bei der Schätzung kaum zu vermeidende Fehler entsprechend erhöht.

Aus einer Lösung von Erz etc. in Salpetersäure erhaltene ammoniakalische Kupferlösung ist mit aus Kupfernitrat hergestellten Musterflüssigkeiten zu vergleichen, aus schwefelsaurer Lösung erhaltene mit solchen aus Kupfersulfat, weil die Färbungen der ammoniakalischen Lösungen dieser beiden Salze etwas von einander abweichen.

Die zu vergleichenden Lösungen müssen gleiche Temperatur und möglichst gleiche Gehalte an Ammoniak besitzen, auch mit ganz reinem, von organischen Substanzen ganz freiem destilliertem Wasser und ebensolchem Ammoniak bereitet sein, weil sonst grünliche Färbungen auftreten. In Ermangelung reiner Reagentien muß man sich entweder dieselben selbst darstellen oder die Musterflüssigkeiten von Zeit zu Zeit erneuern. Bituminöse Erze werden vor der Behandlung mit Säuren zur Zerstörung der organischen Substanz geröstet.

Nickel, Kobalt und das in Ammoniak mit brauner Farbe lösliche Eisenarsenat stören die Probe; geringe Mengen Nickel geben der Lösung einen violetten Schein, sodaß sie mit den reinblauen, reinen Kupferlösungen schlecht zu vergleichen ist. Durch vorhergehende Fällung des Kupfers als Sulfid und Lösen desselben in Salpetersäure lassen sich diese Verunreinigungen beseitigen; auch aus viel Eisen und Aluminium enthaltenden Lösungen fällt man zweckmäßig zunächst das Kupfer als Sulfid, weil die voluminösen Niederschläge der betr. Hydroxyde entsprechende Mengen von Kupfer hartnäckig zurückhalten.

Heines Probe für arme Erze und Schlacken.

Man stellt sich (durch Auflösen von elektrolytischem Kupfer) eine salpetersaure bezw. schwefelsaure Lösung her, die in 100 ccm genau 100 mg Kupfer enthält; mit der Pipette entnommene Mengen von 10,

,5, 5, 4, 3, 2 und 1 ccm werden in Meßkelchen oder Meßzylindern nach Zusatz von je 10 ccm reinem Ammoniak mit destilliertem Wasser a je 120 ccm verdünnt, die Lösungen in die ganz gleichen, mit Glasstöpsel versehenen Musterflaschen von rechteckigem Querschnitte und a. 150 ccm Fassungsvermögen gebracht, die Flaschen mit 1, 0,75, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 und 0,1 Proz. signiert und die Stöpsel mit Pergamentpapier überbunden.

Ausführung. Von Mansfelder Kupferschiefer z. B. werden nach Kerl (Muspratts Chemie, 4. Aufl., IV., S. 1759) 2 g im Porzellantiegel in der Muffel geröstet, das Röstgut in einem Becherglase mit 15 ccm einer Mischung von 3 Tl. Schwefelsäure von 30° B. und 1 Tl. Salpetersäure (1,2 spez. Gew.?) auf dem Sandbade gekocht und bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen eingeengt. Nach dem Erkalten nimmt man die Masse mit destilliertem Wasser auf, bringt das Volumen in einem Meßkelche auf 100 ccm (Hälfte des dort üblichen Normalvolumens), setzt 10 ccm starkes und reines Ammoniak hinzu, rührt um und filtriert in das mit Marke (bei 200 ccm) versehene Musterglas. Nach dem vollständigen Abkühlen wird das Filtrat genau bis zur Marke aufgefüllt, die Flasche zum Vergleich zwischen die auf dem Fensterbrette vor einer mit Seidenpapier oder Pauspapier bespannten Scheibe stehenden Musterflaschen gestellt. Die Normallösungen sind wegen des konstanten Nickelgehaltes in den Schiefern durch Auflösen solcher von genau (elektrolytisch) bestimmtem Gehalte hergestellt.

Stimmt z. B. die Färbung der aus den 2 g Erz erhaltenen, auf 200 ccm verdünnten, ammoniakalischen Lösung mit der einer Normallösung von 40 mg Kupfer in 200 ccm überein, so wäre danach der Gehalt des Erzes 2 Proz.; ist die Färbung intensiver als diejenige der Musterflasche mit dem höchsten Gehalt, so verdünnt man auf das doppelte Volumen, füllt eine Flasche mit der verdünnten Lösung, vergleicht u. s. w.

Nach Heath (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1895, S. 236) werden auf den Hüttenwerken am Oberen See die Schlacken gewöhnlich kolorimetrisch probiert. 2,5 g sehr fein geriebener Schlacke werden in einer Porzellanschale mit 15 ccm starker Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), bis die roten Dämpfe verschwunden sind, gekocht, 10 ccm destillierter H_2SO_4 zugesetzt und weiter erhitzt, bis die Masse teigig wird. Nach dem Aufnehmen mit Wasser und dem Übersättigen mit Ammoniak wird durch ein Saugfilter in die 200 ccm fassende Flasche (mit Marke am Halse) filtriert und der Niederschlag mit sehr verdünntem Ammoniak (1 : 10) ausgewaschen. Man kühlt dann ab, füllt bis zur Marke auf u. s. w. wie oben.

J. D. Audley-Smith (Transact. Amer. Inst. of Min. Eng., Canad. Meet. 1900 und Repert. Chem.-Ztg. 1900, S. 291) benutzt bei der Ver-

gleichung nur eine Kupferlösung, die in 1 ccm 2,5 mg Cu enthält. Die zu untersuchende Lösung wird in eine 200 ccm-Flasche gebracht, in eine ebensolche gibt man 150 ccm Wasser, den gleichen Betrag an HNO_3 und H_2SO_4, wie in der anderen Probe enthalten, setzt 30 ccm Ammoniak (0,9) hinzu und läßt aus einer Bürette so lange unter Umschütteln von der bekannten Kupferlösung hinzufließen, bis die Färbungen gleiche sind.

Schwer zersetzbare Schlacken schließt man zweckmäßig durch Erhitzen mit Fluorkalium und Schwefelsäure in der Platinschale auf, oxydiert nach der Lösung das Eisen durch Salpetersäure, dampft auf dem Sandbade bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen ein u. s. w.

Zur Bestimmung der geringen Menge Kupfer in Bleiglätte behandelt man 10 g oder mehr Substanz mit schwacher HNO_3, dampft mit H_2SO_4 ab, nimmt mit 50 ccm Wasser auf, filtriert in ein Becherglas, übersättigt mit Ammoniak und filtriert in einen Meßkolben bis zu der am Halse angebrachten Marke. für 120 ccm oder dem sonst beliebten Normalvolumen.

Zur Abhaltung seitlichen Lichtes stellt man die zu vergleichenden Flaschen auch wohl in einen an zwei gegenüber liegenden Seiten offenen Pappkasten mit geschwärzten Innenflächen; besondere Kolorimeter (von Müller, Stokes u. a.) werden für diese Kupferbestimmung nicht angewendet.

D. Spezielle Untersuchungsmethoden.

1. Für Kupfererze, Steine, Speisen und Schlacken.

a) Kupferbestimmung.

Das Auflösen der sehr fein gepulverten Probesubstanzen geschieht im wesentlichen nach S. 184. Bituminöse Erze (z. B. Kupferschiefer) werden vorher gebrannt, sehr arsen- und antimonreiche Erze und Speisen bei sehr langsam gesteigerter Temperatur geröstet.

Auf die Behandlung mit Salpetersäure, Königswasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat folgt zweckmäßig Abdampfen mit einem Überschusse von Schwefelsäure, wodurch alles Blei und viel Antimon abgeschieden wird. Nach dem Verfahren von Nissenson und Neumann (S. 201) läßt sich das bei der Ausfällung des Kupfers durch einen kleinen Überschuß von Natriumthiosulfat in geringer Menge in den Niederschlag gegangene Arsen und Antimon durch Rösten vollständig entfernen. Das nur Sulfate enthaltende Filtrat vom Bleisulfat eignet sich häufig zur direkten gewichtsanalytischen Abscheidung des Kupfers als Metall durch die Elektrolyse oder die schwedische Probe, oder zur

Fällung als Rhodanür, oder schließlich zur Titration des Kupfers nach einer der beschriebenen Methoden.

Kupferkies, das häufigst vorkommende Kupfererz, untersucht man nach der schwedischen Probe (S. 185) oder elektrolysiert die wegen des hohen Eisengehaltes stark zu verdünnende Lösung nach S. 188; auch die Rhodanürprobe (S. 202) und die Sulfürprobe (S. 200) sind hier durchaus am Platze. Titrationen (nach Weyl, Parkes, Low S. 204 ff.) sind nach vorhergehender Ausfällung des Metalls (durch Eisen, Aluminium) vorzunehmen.

Kupfersteine und Kupferbleisteine analysiert man nach der schwedischen Probe S. 185 für Kupferkies mit Bleiglanz etc. oder nach dem Verfahren von Nissenson und Neumann (S. 201).

In Pyriten und Kiesabbränden bestimmt man den Kupfergehalt nach dem Verfahren der Duisburger Kupferhütte und dem von Nahnsen, Bd. I, S. 286.

Sehr eisenreiche Schlacken (Spurschlacken) zerlegt man mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat, dampft zur Trockne ab, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf und fällt das Kupfer durch H_2S als Sulfid, dessen Kupfergehalt nach der Auflösung in Salpetersäure kolorimetrisch (s. S. 211) bestimmt wird.

Schwer zersetzbare Schlacken behandelt man mit Fluorkalium und Schwefelsäure in der Platinschale nach S. 214.

Kupferspeisen, Fahlerze, Bournonit ($CuPbSbS_3$) etc. bringt man nach Hampe (Chem.-Ztg. 1891 No. 26) am besten durch Erwärmen mit einer Mischung von Salpetersäure und Weinsäure (für 1 g Substanz 30 ccm HNO_3 von 1,2 spez. Gew. und 10 g Weinsäure) in Lösung, behandelt die auf 60° C. erwärmte, verdünnte Lösung längere Zeit mit H_2S, extrahiert den voluminösen Niederschlag mit heißer Schwefelkaliumlösung, erhitzt das Ungelöste in der Porzellanschale mit Salpetersäure, dampft mit überschüssiger Schwefelsäure ab und bestimmt das Kupfer in dem Filtrate durch Elektrolyse oder Fällung als Sulfid, Rhodanür etc.

Titus Ulke (Engin. and Mining. Journ. 1899, 68, 728; Repert. Chem.-Ztg. 1900, S. 30) beschreibt in den Vereinigten Staaten übliche Methoden der Untersuchung von Kupferhüttenprodukten, Schlacken und elektrolyt. Bädern.

b) Schwefelbestimmung

(siehe auch Bd. I, S. 273 u. f. und S. 289).

Von Kupferkies, bleifreien Erzen und Steinen übergießt man ca. 0,3 g des sehr feinen Pulvers in einem durch Wasser gekühlten Erlenmeyer-Kolben nach und nach mit kleinen Portionen reiner,

rauchender Salpetersäure, zusammen 10—15 ccm, und läßt diese etwa 1 Stunde hindurch einwirken. Dann erhitzt man das Wasserbad ganz allmählich im Verlaufe von 3 Stunden bis auf 70° C. und in einer weiteren Stunde bis zum Sieden. Sollten sich dann noch Flocken von freiem Schwefel zeigen, so wird dem Kolbeninhalte nach dem Abkühlen nochmals rauchende Salpetersäure zugesetzt und die Prozedur wiederholt. Zuletzt dampft man die Lösung in einer Porzellanschale zunächst ohne Zusatz von Salzsäure, dann zweimal mit je 10 ccm reiner Salzsäure ab, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert und fällt die siedend heiße, verdünnte Lösung mit ebensolcher Chlorbaryumlösung im geringen Überschusse. $BaSO_4 \times 0{,}1373 = S$.

Speisen, Fahlerze, rohe und geröstete Kupfersteine, Bleisteine. Nach Hampe wird 1 g mit 6 g Salpeter und 5 g reiner wasserfreier Soda im Platintiegel innig gemischt, das Gemisch mit etwas Salpeter bedeckt und geschmolzen (Vorsicht!). Man laugt die Schmelze mit Wasser aus, fällt in Lösung gegangenes Blei durch Einleiten von Kohlensäure, filtriert, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, dampft zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert von etwa abgeschiedener Kieselsäure ab und fällt wie gewöhnlich mit Chlorbaryumlösung.

2. Für Handelskupfer (Kupferraffinad, Garkupfer, elektrolytisches Kupfer[1])).

Die Untersuchung des Handelskupfers wird häufig von dem technischen Chemiker verlangt, weil schon verhältnismäßig geringe Mengen von Verunreinigungen die Eigenschaften des Metalls wie auch der daraus hergestellten Legierungen stark beeinträchtigen.

Nach den ganz hervorragenden Arbeiten von Hampe[2]) sind die Eigenschaften des raffinierten Kupfers wesentlich abhängig von der Verbindungsform der darin enthaltenen, entweder metallisch mit dem Kupfer legierten oder in oxydischen Verbindungen darin aufgelösten fremden Körper. Die von Hampe selbst und im Anschlusse an seine Arbeiten von Stahl[3]) im Hampeschen Laboratorium ermittelten analytischen Methoden zur Untersuchung des Kupfers und zur Bestimmung

---

[1]) Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., II, S. 509—528. — Post, Chemisch-technische Analyse 1888—89. Bd. I, S. 521 u. f. — A. Hollard, Repert. Chemik.-Ztg. 1900, S. 146.

[2]) Beiträge zur Metallurgie des Kupfers in „Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preuß. Staate" **21**, 218 und **22**, 93. — Zschr. analyt. Chem. **18**, 179.

[3]) Über Raffination, Analyse und Eigenschaften des Kupfers von Dr. W. Stahl. Clausthal, H. Uppenborn 1886.

dieser Verbindungsformen besitzen wissenschaftlichen Wert und sind von großer praktischer Bedeutung für den Kupferraffinierprozeß, den schwierigsten aller Hüttenprozesse. Da allein die quantitative Bestimmung der fremden Bestandteile im Handelskupfer, ohne Berücksichtigung ihrer Verbindungsformen, mehrere Tage in Anspruch nimmt, auch vollkommen genügt, wenn das betreffende Kupfer zur Herstellung von Legierungen verwendet werden soll, so beschränkt sich die technische Untersuchung auf die quantitative Analyse, manchmal auch auf die bloße Bestimmung des Gehaltes an Kupfer und einiger besonders schädlicher Verunreinigungen (Bi, Sb, As).

Nach dem Bruchansehen läßt sich die Qualität des Metalls nicht beurteilen; eine vom Verf. untersuchte japanische Kupfermarke „Furukawa" z. B. zeigte bei einem Arsengehalte von 0,78 Proz. einen vorzüglichen Bruch. Auch die mit dem Kupfer vorgenommenen Qualitätsproben (Schmiedeproben, Biegeproben, Zerreißproben etc.) lassen wohl auf die Verwendbarkeit des Metalls selbst, nicht aber auf seine Brauchbarkeit zur Herstellung von Legierungen bester Qualität schließen.

Manche Legierungen lassen sich nur mit sehr reinem Kupfer herstellen, z. B. dünnes Messingblech nur mit solchem, das frei ist von Wismut und Antimon und unter 0,1 Proz. Arsen enthält; Phosphorbronze von hoher Festigkeit nur aus reinstem Kupfer und bestem ostindischem oder australischem Zinn u. s. w.

Das jetzt in großen Massen produzierte elektrolytische Kupfer pflegt nahezu chemisch rein zu sein; gewöhnlich enthält es nur Spuren von Schwefel (in Form von eingeschlossener Sulfatlauge), nicht selten aber auch nachweisbare Mengen von Wismut, Antimon, Arsen, Eisen, Selen und Tellur.

Das gewöhnliche Kupferraffinad enthält 0,05—0,20 Proz. Sauerstoff (als Kupferoxydul bezw. in sonstigen oxydischen Verbindungen von Sb, As, Pb, Bi, Ni etc.); die eigentlichen Verunreinigungen (As, Sb, Sn, Pb, Bi, Ni, Co, Fe, S, Se, Te) betragen in den besseren Sorten des Handels zusammen nicht über 0,7 Proz.

Silber findet sich selten in größerer Menge als 0,03 Proz., Gold manchmal in Spuren. Als beste Handelsmarken gelten das Kupfer vom Oberen See (Lake-Kupfer), die südaustralischen Marken Wallaroo und Burra-Burra, englisches „best selected" und das Mansfelder Raffinad.

a) Gesamtanalyse.

Nach der Einführung der Elektrolyse in die Laboratorien empfahl Hampe 1873 (loc. cit.) die elektrolytische Fällung des Kupfers aus der von 25—50 g Handelskupfer erhaltenen Lösung und die Bestimmung

der fremden Bestandteile aus der ganz oder doch zum größten Teil vom Kupfer befreiten Flüssigkeit; da Wismut sich hierbei mit dem Kupfer abscheidet, mußte das ausgefällte Metall erst wieder gelöst und aus der (durch Einkochen der Nitratlösung mit Salzsäure erhaltenen) Chloridlösung als basisches Chlorid niedergeschlagen werden.

Diese Methode wurde jedoch von vielen wieder verlassen, seitdem Hampe (Chem.-Ztg. 1892, No. 26) selbst konstatierte, daß sich außer Wismut auch kleine Mengen von Antimon und Arsen zusammen mit dem Kupfer durch die Elektrolyse abscheiden können. Er fand und bestimmte das mit dem Kupfer gefallene Antimon durch Auflösen des elektrolytischen Kupferniederschlages und Ausfällung des Kupfers als Rhodanür im Filtrate von demselben und gelangte so zu der bald darauf veröffentlichten schnellen Methode (2) der Gesamtanalyse, die ausführlich beschrieben werden soll.

Auf Anregung von R. Finkener studierte P. Jungfer (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1887, 490) die von Flajolot (Ann. des Mines 1853, 641; J. pr. Ch. **61**, 105) empfohlene Methode der Fällung des Kupfers als Jodür zur Trennung von Arsen und Antimon und fand ein genaues und schnell auszuführendes Verfahren der Kupferanalyse.

1. Jodürmethode von Jungfer. Sie besteht in der Abscheidung der Hauptmenge des Kupfers aus der schwach sauren Nitrat- oder Sulfatlösung als Jodür durch Zusatz einer eben hinreichenden Menge von Jodkalium bei Gegenwart von schwefliger Säure und einer kleinen Menge Fluorkalium, welches leichtlösliches Antimonkaliumfluorid bildet, der Beseitigung der freien schwefligen Säure im Filtrate, der Ausfällung des in Lösung gebliebenen Kupfers, zusammen mit Arsen, Antimon (eventuell auch Wismut und Blei) durch Schwefelwasserstoff und der Beseitigung des Kupfers, Wismuts und Bleies aus der nach Zusatz von Weinsäure stark ammoniakalisch gemachten Lösung der Schwefelmetalle nach dem Verfahren von R. Finkener (Mitteilungen der Kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin, 1889, 76) durch vorsichtigen Zusatz kleiner Mengen von verdünntem Schwefelwasserstoffwasser und gelindes Erwärmen. In dem Filtrate von den Schwefelmetallen kann Nickel, Kobalt, Mangan und Eisen bestimmt werden. — Wismut geht bei diesem Verfahren zum größten Teil in das Kupferjodür und wird deshalb aus einer besonderen Menge nach dem Verfahren von Jungfer (S. 222) bestimmt; ebenso wird auch der Silbergehalt des Kupfers in einer besonderen Menge der Substanz ermittelt.

Wenn die betreffende Kupfersorte sich ohne Rückstand in Salpetersäure löst und nur Arsen und Antimon bestimmt werden soll, kann direkt aus der Nitratlösung gefällt werden; sonst dampft man zur Abscheidung des Bleies mit Schwefelsäure ein u. s. w.

Ausführung. Man löst 10 g Kupfer (in blanken Aushieben oder sauberen Spänen) in einer geräumigen, bedeckten Porzellanschale in 40 ccm reiner Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, die man in mehreren Portionen hinzufügt, auf, setzt 10 ccm mit ebensoviel Wasser verdünnte destillierte Schwefelsäure zu, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt dann auf dem Sandbade oder über dem Finkener-Turme (Fig. 75 S. 235) mittels der durch 2 oder 3 Drahtnetze abgekühlten Bunsenflamme bis zum beginnenden Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen. Die erkaltete Masse wird in 150 ccm Wasser durch Erwärmen gelöst, abgekühlt und nach einigen Stunden vom Bleisulfat, dem event. Antimonsäure und Bleiantimonat beigemischt ist, durch ein kleines Filter abfiltriert. Die Weiterbehandlung des unreinen Bleisulfats siehe unten.

Das klare Filtrat wird in einem geräumigen Becherglase zu etwa 300 ccm verdünnt, 150 mg reines (arsenfreies!) Fluorkalium darin aufgelöst, 50 ccm reine und gesättigte, wäßrige schweflige Säure und darauf das (in berechneter Menge) in wenig Wasser gelöste, reine Jodkalium in mehreren Portionen unter Umrühren zugesetzt. Hierbei etwa frei werdendes Jod wird durch kleine Zusätze von wäßriger SO_2 beseitigt.

10 g reines Kupfer erfordern 26,2 g reines Jodkalium. Man nimmt den Kupfergehalt zu ca. 99 Proz. an und wendet nur 26 g Jodkalium an, weil das Kupferjodür in einem Überschusse von Jodkaliumlösung erheblich löslich ist.

Wenn die letzten Zusätze von KJ und SO_2 gemacht worden sind, erwärmt man durch Aufstellen auf ein kochendes Wasserbad; in etwa 10 Minuten hat sich dann der dichtgewordene, grauweiße Niederschlag abgesetzt. Die überstehende, meistens farblose und selten schwach grünlich-gelb gefärbte Flüssigkeit wird möglichst vollständig dekantiert und auf ein Filter gebracht, der Niederschlag 3—4 mal mit je 100 ccm heißem und schwach-schwefelsaurem Wasser durch Dekantieren ausgewaschen, in den vereinigten Filtraten die freie SO_2 durch Jodlösung eben fortgenommen und dann längere Zeit Schwefelwasserstoff in die mäßig erwärmte Flüssigkeit eingeleitet.

Man sammelt den alles Arsen, Antimon, das noch in Lösung gewesene Kupfer, event. auch etwas Wismut enthaltenden Niederschlag der Schwefelmetalle auf einem Filter, wäscht ihn mit schwach schwefelsaurem und mit H_2S versetztem Wasser aus, löst ihn auf dem Filter mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat und macht die Lösung nach dem Zusatze von einigen dcg Weinsäure und dem Verdünnen zu 50 ccm stark ammoniakalisch. Nunmehr wird Kupfer (und Wismut) nach dem Verfahren von Finkener durch Zusatz kleiner Portionen von verdünntem H_2S-Wasser und gelindes Erwärmen (als CuS bez. Bi_2S_3) ab-

geschieden, schnell abfiltriert, mit Wasser, dem 1 Tropfen $(NH_4)_2S$ zugesetzt worden, ausgewaschen, das Filtrat mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, erwärmt und Arsen und Antimon durch Einleiten von H_2S ausgefällt.

Das auf einem kleinen Filter gesammelte, unreine Bleisulfat (siehe oben) wird nach dem Trocknen möglichst von dem Filter gebracht, das (aschenfreie) Filter in einem Porzellantiegel durch Erwärmen mit starker Salpetersäure, Eindampfen und vorsichtiges Erhitzen des Rückstandes unter Zusatz von etwas Ammoniumnitrat zerstört, der Niederschlag in demselben Tiegel mit dem 3—6-fachen Gewichte der bekannten Mischung aus gleichen Teilen Schwefel und Soda (oder bei 200° entwässertem Natriumthiosulfat) gemischt, der Deckel aufgelegt und bei mäßiger Temperatur geschmolzen. Man laugt die erkaltete Schmelze mit heißem Wasser aus, bringt das (etwas Wismut und Kupfer enthaltende) Schwefelblei auf ein Filter und wäscht zuerst mit verdünnter Schwefelkaliumlösung, hinterher mit verdünntem H_2S-Wasser aus. Das unreine Schwefelblei wird durch Behandeln mit Salpetersäure und Abdampfen mit Schwefelsäure in Bleisulfat übergeführt und als solches gewogen (siehe „Blei" S. 253). Aus dem schwefelsauren Filtrate kann die etwa vorhandene kleine Menge Wismut durch Neutralisieren mit Ammoniak, Zusatz von wenig Ammoniumkarbonat und längeres Erwärmen gefällt werden; das so erhaltene schwefelsäurehaltige, basische Karbonat wird in wenig Salzsäure gelöst, die freie Säure zum größten Teil durch Abdampfen entfernt und dann das Wismut durch starkes Verdünnen der Lösung mit Wasser als Oxychlorid gefällt. (Diese Wismutbestimmung in dem unreinen Bleisulfate ist notwendig, wenn die Wismutbestimmung in der betreffenden Kupfersorte nach dem Jungferschen Verfahren ausgeführt werden soll.)

Aus der Sulfosalzlösung fällt man Antimon und Schwefel durch Übersättigen mit verdünnter H_2SO_4 und Erwärmen; der auf einem Filter ausgewaschene Niederschlag wird mit Salzsäure und wenig $KClO_3$ behandelt.

Ebenso behandelt man das aus dem Filtrate von Kupferjodür (siehe oben) erhaltene Gemisch von Schwefelantimon und Schwefelarsen. Die vereinigten Lösungen werden mit etwas Weinsäure versetzt, mit Ammoniak stark übersättigt, Magnesiamischung (aus $MgCl_2$ bereitet) und $^1/_3$ vom Volumen absoluter Alkohol zugesetzt und zur vollständigen Abscheidung der arsensauren Ammoniakmagnesia 48 Stunden unter einer Glasglocke stehen gelassen. Dann wird filtriert, mit einer Mischung von 1 Vol. starkem Ammoniak, 3 Vol. Wasser und 2 Vol. absolutem Alkohol ausgewaschen und der alles Arsen enthaltende Niederschlag schließlich als Magnesiumpyroarsenat gewogen.

Das Filtrat wird zur Verjagung des Alkohols und des meisten Ammoniaks einige Zeit gelinde erwärmt, dann mit H_2SO_4 angesäuert und das Antimon durch Einleiten von H_2S gefällt. Man bringt es auf ein Filter und wäscht es mit stark verdünntem H_2S-Wasser aus. Enthält der Niederschlag anscheinend nur einige mg Antimon, so löst man ihn auf dem Filter in wenig gelbem $(NH_4)_2S$, verdampft die Lösung in einem Porzellantiegel, oxydiert den Rückstand mit HNO_3 und wägt das Antimon schließlich als SbO_2 (siehe „Antimon"). Eine größere Menge Schwefelantimon spritzt man vom Filter in eine geräumige Schale, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, legt ein Uhrglas auf und läßt aus einer Pipette rauchende Salpetersäure zufließen; das Schwefelantimon wird so momentan und fast ohne Schwefelabscheidung zu SbO_2 und H_2SO_4 oxydiert. Inzwischen hat man das an dem Filter haftende Sb_2S_3 in wenig $(NH_4)_2S$ gelöst und die Lösung in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbade abgedampft. In diesen Tiegel bringt man darauf den Inhalt der Schale, oxydiert mit HNO_3, dampft ab, verflüchtigt die H_2SO_4 über dem Finkenerturm, glüht den Rückstand im unbedeckten Tiegel, zuletzt 2 Minuten über dem Gebläse, und wägt ihn als SbO_2.

Nickel, Kobalt, Eisen, eventuell auch Mangan fällt man aus dem Filtrate vom H_2S-Niederschlag (siehe oben) zunächst gemeinschaftlich. Man erhitzt die Lösung in einer geräumigen Schale zum Sieden, oxydiert den H_2S durch Bromwasser, fällt mit reiner Natron- oder Kalilauge, filtriert und wäscht mit kochendem Wasser aus. Darauf löst man das Gemisch der Oxyde in heißer, verdünnter H_2SO_4 unter Zusatz von etwas wäßriger SO_2, dampft die Lösung auf dem Wasserbade, zuletzt mit einigen Tropfen HNO_3, ab, nimmt den nicht mehr sauer riechenden Rückstand mit Wasser auf, kühlt ab, neutralisiert mit Na_2CO_3, setzt etwas Natriumacetat hinzu (die 6-fache Menge des vermuteten Eisengehaltes) und erhitzt zum Sieden. Nach 5 Minuten filtriert man das basische Eisenacetat ab, das zweckmäßig nach dem Lösen in wenig Salzsäure, dem Verdünnen der Lösung mit Wasser und dem Erwärmen mit Zusatz von Jodkalium mit einer Lösung von Natriumthiosulfat titriert wird. Das Filtrat wird durch Eindampfen konzentriert, in einen gewogenen Platintiegel von 100—150 ccm Inhalt gebracht, mit Ammonsulfat und reichlich Ammoniak versetzt und Nickel und Kobalt gemeinschaftlich als Metalle elektrolytisch auf der Wandung des Platintiegels niedergeschlagen (siehe „Nickel"). Etwa vorhandenes Mangan scheidet sich in schwarzbraunen Flocken von wasserhaltigem Superoxyd hierbei ab, kleine Mengen davon haften an der Anode, lassen sich aber leicht mit dem Gummiwischer losreiben. Man bringt das $MnO_2 + aq$ auf ein kleines Filter, wäscht mit heißem Wasser aus, verascht das Filter (mit Substanz) im Tiegel, glüht es schließlich stark bei Luftzutritt und wägt als Mn_3O_4.

Enthält das zu analysierende Kupfer Zinn (meist nur in Altkupfer vorkommend), so wird dasselbe durch Kochen der verdünnten Nitratlösung (zusammen mit Antimonsäure und Bleiantimonat) als Zinnsäure abgeschieden und die davon abfiltrierte Lösung nach dem Erkalten mit KJ u. s. w. behandelt.

Der getrocknete Niederschlag wird dann wie oben mit Soda und Schwefel geschmolzen, Zinn, Antimon und Arsen als Sulfide gefällt, in Salzsäure und wenig $KClO_3$ gelöst, die Lösung zur Beseitigung des freien Chlors einige Zeit gelinde erwärmt, abgekühlt, mit viel reiner, rauchender Salzsäure (1,19 spez. Gew.) versetzt und durch längeres Einleiten von H_2S nur Arsen als As_2S_5 gefällt (Verfahren von R. Finkener). Die Flüssigkeit muß nach mehrstündigem Stehen unter einer Glasglocke nach H_2S riechen, andernfalls muß nochmals H_2S eingeleitet werden. Man filtriert durch ein Asbestfilter und wäscht das Schwefelarsen anfangs mit rauchender, mit H_2S gesättigter Salzsäure aus, zuletzt mit reinem Wasser. Es wird darauf auf dem Filter in erwärmtem Ammoniak gelöst, die Lösung in einer Porzellanschale eingedunstet, der Rückstand in der mit einem Uhrglase bedeckten Schale durch rauchende Salpetersäure oxydiert, abgedampft und die Arsensäure als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt.

Das stark salzsaure Filtrat vom Schwefelarsen wird mit viel Wasser verdünnt, auch ein Teil der freien Säure durch Ammoniak neutralisiert und Zinn und Antimon durch Einleiten von H_2S als Sulfide gefällt. Ihre Trennung erfolgt durch Eisen in der salzsauren Lösung, wobei das Antimon quantitativ abgeschieden wird, während das Zinn als Chlorür in Lösung bleibt und aus dem Filtrate vom Antimon durch H_2S als dunkelbraunes SnS gefällt werden kann. Siehe „Zinn“.

Die Edelmetalle im Handelskupfer und Schwarzkupfer bestimmt man entweder durch Ansieden mit Blei, Konzentrieren und Kupellieren (siehe Silber S. 125), oder nach dem S. 165 beschriebenen Verfahren von C. Whitehead und Titus Ulke.

Wismutbestimmung nach Jungfer (loc. cit.).

Man löst 10 g Handelskupfer in der nötigen Menge (50 ccm) Salpetersäure von 1,4 spez. Gew., verdünnt die klare Lösung mit 100 ccm kaltem Wasser und läßt unter flottem Umrühren so lange von einer verdünnten Sodalösung einfließen, bis ein geringer, bleibender Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird dann noch einige Minuten umgerührt und 1—2 Stunden stehen gelassen. Alles Wismut befindet sich nunmehr in dem meist gut abgesetzten Niederschlage, den man auf ein Filter bringt und auswäscht. Man löst ihn in wenig Salzsäure auf, verdampft die meiste freie Säure und fällt das Wismut durch Verdünnen der Lösung mit viel Wasser (ca. 1 Liter) als Oxychlorid, das

nach 2—3 Tagen auf einem kleinen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 110° C. gewogen wird.

2. Rhodanürmethode von Hampe (Chem.-Ztg. 1893, No. 92). Hampe stellt eine Sulfatlösung des Kupfers her, filtriert vom Bleisulfat (und den unlöslichen Antimonaten des Kupferoxyduls und Wismutoxyds) ab, verdünnt die Lösung in einer Zweiliterflasche, leitet viel SO_2 ein und fällt das Kupfer in der Kälte durch eine knapp hinreichende Menge von reinem, in Wasser gelöstem Rhodankalium fast vollständig als Rhodanür aus, während wenig Kupfer, alles Arsen, Antimon, Wismut, Zinn, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan in Lösung bleiben und daraus nach den unter 1. beschriebenen Methoden bestimmt werden können.

Ausführung. 25 g Kupfer werden in einem geräumigen Becherglase in einer Mischung von 200 ccm Wasser, 100 ccm reiner H_2SO_4 und 45—46 ccm HNO_3 vom spez. Gew. 1,210 unter Erwärmen gelöst. Nach der Gleichung:

$$3\,Cu + 2\,HNO_3 + 3\,H_2\,SO_4 = 3\,Cu\,SO_4 + 4\,H_2\,O + 2\,NO$$

reicht das angewendete Quantum HNO_3 grade zur Oxydation des Kupfers aus und es bleibt nur ein ganz kleiner Überschuß davon in der Lösung. Ausgeschiedenes Bleisulfat etc. wird nach dem Verdünnen der Lösung mit 200 ccm Wasser abfiltriert und, wie unter 1. beschrieben, weiter untersucht. In das klare, auf ca. 40° erwärmte Filtrat wird zur Zerstörung der darin enthaltenen kleinen Menge Salpetersäure anhaltend SO_2[1]) eingeleitet, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen. Dann scheidet sich beim weiteren Einleiten von SO_2 in der Lösung enthaltenes Silber metallisch aus, durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure fällt das noch in Lösung befindliche Silber als Chlorsilber nieder; nach 24 Stunden wird der Silberniederschlag auf einem aschenfreien Filter gesammelt, das Filter verascht, Ag Cl durch Wasserstoff reduziert und das Silber gewogen.

Die Lösung wird nun in eine Zweiliterflasche gebracht, flott SO_2 eingeleitet und nach und nach die zur Fällung des Kupfers beinahe ausreichende Quantität einer wäßrigen Lösung von reinem Rhodankalium zugesetzt, deren Gehalt man durch Titration mit Silberlösung bestimmt hatte (siehe „Silber", Titration nach Volhard). 107,934 Ag entsprechen 63,6 Cu. Etwa 500 ccm der KCNS-Lösung sollen zur Fällung von 25 g Kupfer genügen. Man hört mit dem Einleiten der SO_2 auf, wenn die Flüssigkeit nach dem Umschwenken deutlich danach riecht. Dann ent-

---

[1]) Flüssige SO_2 in eisernen Flaschen ist für den Laboratoriumsgebrauch sehr bequem. Zu beziehen von Gebr. Grillo, Oberhausen, oder der Schles. Akt.-Ges. f. Zink-Bergbau und Hüttenbetrieb, Lipine O.-S.

fernt man das Zuleitungsrohr, füllt bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt wegen der absorbierten SO_2 nicht, sondern gießt den ganzen Inhalt der Zweiliterflasche in ein großes, trockenes Becherglas und rührt darin gut um.

Wenn sich das Rhodanür leidlich abgesetzt hat, filtriert man den größten Teil der Lösung durch ein trockenes Faltenfilter in ein großes, trockenes Becherglas ab und entnimmt zur Analyse (siehe 1.) z. B. genau 1800 ccm. Man verjagt die SO_2 durch Erhitzen der Flüssigkeit und leitet dann längere Zeit H_2S ein. Das Filtrat vom H_2S-Niederschlage enthält sehr viel freie H_2SO_4, die beim Lösen des Kupfers im großen Überschusse angewendet wurde, um Abscheidung basischer Wismut- und Antimonsalze beim Verdünnen zu 2 Liter zu verhindern. Ehe man jetzt Ni, Co, Fe, Mn durch NH_3 und $(NH_4)_2S$ oder NaHO fällt, tut man gut, den größeren Teil der freien H_2SO_4 durch Eindampfen und vorsichtiges Erhitzen der konzentrierten Lösung auf dem Sandbade zu verflüchtigen. Die erwähnten Metalle werden dann aus der wieder verdünnten Lösung gemeinsam gefällt und nach bekannten Methoden (siehe 1.) geschieden und bestimmt. Bei der Analyse besonders reiner Kupfersorten genügen übrigens 25 ccm H_2SO_4 für 25 g Kupfer.

Zur Berechnung der Analyse muß man das Volumen des aus 25 g Kupfer erhaltenen Rhodanürs kennen, das nach Hampe das spez. Gew. 2,999 besitzt. Die aus 25 g Kupfer erhaltene Menge nimmt 15,983 ccm ein, die überstehende Flüssigkeit in der Zweiliterflasche besaß demnach ein Volumen von 2000—15,983 = 1984,017 ccm. Erhielt man z. B. aus den zur Analyse angewendeten 1800 ccm Flüssigkeit 0,1020 g Arsen, so ist der Gehalt in der ganzen Kupfermenge (25 g)

$$= \frac{0{,}1020 \times 1984{,}017}{1800} \text{ g}.$$

Hampe hat seine Methode sorgfältigst geprüft und dabei ganz vorzügliche Resultate erhalten!

(Bei der Jodürmethode (1.) ist der Verbrauch an chemisch reinem Jodkalium nicht unbeträchtlich; man hebt das Jodür auf, wäscht es mit Wasser durch Dekantieren aus, verrührt es zu einem dünnen Brei, erhitzt ihn mit im Überschuß zugesetzten reinen Eisendrehspänen, filtriert die farblose Eisenjodürlösung ab, fällt das Eisen durch eine hinreichende Menge von reinem Kaliumkarbonat und dampft die abfiltrierte Jodkaliumlösung zur Krystallisation ein.)

Kupfer, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor werden in besonderen Einwagen bestimmt. Selen und Tellur scheiden sich beim fortgesetzten Einleiten von SO_2 mit dem Silber ab; ihre Bestimmung siehe S. 230.

Über die Bestimmung der Edelmetalle siehe „Silber“ und „Gold“

b) Einzelbestimmungen.

Solche werden viel häufiger ausgeführt als die sehr zeitraubenden vollständigen Analysen.

1. Kupfer. Man löst eine Durchschnittsprobe von 10 g in 40 ccm HNO_3 von 1,4 spez. Gew., verdünnt zu 250 ccm und nimmt 50 ccm (2 g Substanz entsprechend) davon für die elektrolytische Kupferbestimmung (S. 188 u. f.). Diese Bestimmung wird auf den Kupferraffinierwerken vielfach für Schwarzkupfer und Handelskupfer als Betriebsprobe ausgeführt. Unreines (As-, Sb-, Bi-haltiges) Fällkupfer wird vom Konus gelöst, ein Teil der Lösung event. auf Wismut geprüft, aus einem anderen Teile das Cu durch H_2S gefällt und das CuS von den Verunreinigungen befreit u. s. w. (s. Sulfürprobe S. 200).

2. Gesamtsauerstoff. 10 g ganz sauberer Späne werden in einem Kugelrohre aus Kaliglas, dessen engere Röhre etwa 20 cm lang ist, abgewogen und darin eine Stunde hindurch in einem langsamen Strome von reinem und trockenem Wasserstoff zur dunklen Rotglut erhitzt. Aus Kupfersorten mit höherem Arsen- und Antimongehalte verflüchtigen sich diese zum Teil, setzen sich aber in dem engen Rohre wieder als Metallspiegel ab. Kleine Mengen von Schwefel (wahrscheinlich aus vom Kupfer eingeschlossenem Schwefeldioxyd stammend) können als H_2S fortgehen, den man zweckmäßig in einem Kugelröhrchen durch Bromsalzsäure oxydiert und als $BaSO_4$ bestimmt.

Nach dem Erkalten und der Verdrängung des Wasserstoffs durch Luft wird der Gewichtsverlust ermittelt. Sauerstoff = Verlust — Schwefel. Raffinad enthält 0,05—0,20 Proz. Sauerstoff. In elektrolytischem Kupfer sollen Spuren von Sauerstoff nachgewiesen sein. (Eingeschlossene Kupfer-Lauge?)

Nur wenig As und Sb enthaltendes (bereits analysiertes) Kupfer kann auch auf einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohre reduzierend geglüht werden.

(Den nötigen Wasserstoff entwickelt man im Kippschen Apparat aus möglichst reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure. Man reinigt und trocknet ihn durch Hindurchleiten durch kleine Waschflaschen mit alkalischer Bleilösung, Höllensteinlösung und destillierter Schwefelsäure; zuletzt trocknet man ihn noch durch mit H_2SO_4 getränkten Bimsstein in einer U-Röhre.)

Über die Bestimmung des als Oxydul im Kupfer enthaltenen Sauerstoffs und die dadurch ermöglichte Bestimmung der „Verbindungsformen" der Verunreinigungen im Kupfer siehe die Originalarbeiten von Hampe (loc. cit.) und Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. II, S. 522 u. f.

3. Schwefel. Die beste Methode ist zweifellos die von Lobry de Bruyn (Chem.-Ztg. R. 1891, S. 354) vorgeschlagene. Man löst 5 g (von Schwarzkupfer weniger) in reiner starker Salpetersäure, verdünnt die Lösung und fällt das Kupfer elektrolytisch aus. Zur Vertreibung der Salpetersäure wird zunächst über freiem Feuer, zuletzt auf dem Wasserbade eingedampft, der hauptsächlich aus Ammoniumnitrat bestehende Abdampfungsrückstand 2 mal mit je 50 ccm reiner Salzsäure abgedampft, in Salzsäure und Wasser gelöst und die Lösung in der Siedehitze mit verdünnter heißer $BaCl_2$-Lösung gefällt (vergl. Bd. I, S. 275).

4. Phosphor. Kommt nur selten und in Spuren im Handelskupfer vor. Arsenfreies Kupfer kann in konzentrierter, wenig freie Salpetersäure enthaltender Lösung zur Abscheidung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat direkt mit Molybdänsäurelösung unter Zusatz von viel festem Ammoniumnitrat in der Kälte gefällt werden; der Niederschlag wird nach 24 Stunden abfiltriert und wie bei „Phosphorkupfer" S. 234 ausführlich beschrieben, weiter behandelt.

Von arsenhaltigem Kupfer (die meisten Handelsmarken enthalten Arsen) löst man 10 g in einer eben hinreichenden Menge Salpetersäure, verdünnt die Lösung zu 200 ccm und behandelt sie mit kohlensaurem Natrium so, als ob es sich um eine Wismutbestimmung nach dem Verfahren von P. Jungfer (S. 222) handelte. Man setzt zu der zunächst neutralisierten Lösung so viel Na_2CO_3, daß etwa 0,2 g Kupfer niedergeschlagen werden. Die salzsaure Lösung des abfiltrierten Niederschlages wird in einem Kolben mit 20 ccm wäßriger SO_2 versetzt, gekocht, bis der Geruch nach SO_2 verschwunden, dann verdünnt und durch Einleiten von H_2S in die erwärmte Lösung Cu, Bi, Pb, Arsen als Sehwefelmetalle gefällt. Das Filtrat von diesem H_2S-Niederschlage wird abgedampft, der Rückstand nochmals mit 5 ccm HNO_3 abgedampft, mit einigen Tropfen HNO_3 und wenig Wasser aufgenommen, mit Molybdänsäurelösung versetzt u. s. w. Phosphorsäure und Arsensäure waren vollständig in den Kupferkarbonatniederschlag gegangen; sicherer ist, statt (nach Jungfer) nur einigemale umzurühren, die trübe Flüssigkeit einige Stunden im Wasserbade zu erwärmen und häufig umzurühren.

5. Arsen. Man bestimmt es am schnellsten nach der Destillationsmethode von E. Fischer (Berl. Ber. **13**, 778). Zunächst wird das Arsen aus 10 g Kupfer als basisches Arsenat zusammen mit Kupferkarbonat wie oben bei 4. gefällt, der Niederschlag auf dem Filter in wenig starker Salzsäure gelöst und das Filter damit ausgewaschen. Der Lösung werden in einem Stehkolben von etwa 300 ccm Inhalt 10 g Eisenvitriol (oder 10 g Mohrsches Salz, oder 5 g festes Kupferchlorür (nach Clark, vgl. Bd. I, S. 284) und 75 ccm reine, rauchende Salzsäure zugesetzt. Man setzt dann einen grauen Kautschukstopfen auf, durch dessen Durch-

ohrung ein im Winkel von 70° gebogenes Glasrohr von je 10 cm Schenkellänge und 3 mm lichter Weite gesteckt worden war. Dieses Glasrohr wird durch ein Schlauchstück von starkwandigem Paragummi (Glas auf Glas!) mit einer Vollpipette (50 ccm Inhalt) verbunden, deren Spitze einige mm tief in in einem Becherglase befindliches luftfreies Wasser eintaucht.

Der Inhalt des auf ein Asbestpappeschälchen gestellten Kolbens wird zum Sieden erhitzt und so lange darin erhalten, bis etwa die Hälfte der Flüssigkeit und damit alles Arsen als Chlorür überdestilliert ist. Durch die vorgelegte Pipette wird das Zurücksteigen der Flüssigkeit aus dem Becherglase verhindert[1]).

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Arsens in der Lösung erwärmt man sie mäßig, fällt das As als As_2S_3 durch einen raschen Strom von H_2S, filtriert durch ein gewogenes Filter, trocknet 3 Stunden bei 105—110° C. und wägt das reine Arsensulfür.

$$As_2S_3 \times 0{,}6093 = As.$$

Ebenso genau ist die maßanalytische Bestimmung nach Fr. Mohr (Lehrb. d. chem. analyt. Titriermethode): Die Lösung wird mit Na_2CO_3 neutralisiert, mit 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von reinem $NaHCO_3$ und etwas frisch bereiteter Stärkelösung versetzt und mit einer Jodlösung (Bd. I, S. 131) titriert.

$$As_2O_3 + 4\,J + 2\,H_2O = As_2O_5 + 4\,HJ.$$

6. *Antimon.* Die Einzelbestimmung wird selten ausgeführt; gewöhnlich bestimmt man es im Anschlusse an die Arsenbestimmung aus dem Filtrate von Kupferjodür oder Rhodanür (siehe Gesamtanalyse 1 und 2). Schneller auszuführende Methoden für die Bestimmung des Antimons im Handelskupfer sind nicht bekannt. Kupfersorten mit erheblichem Antimongehalt (unbrauchbar für Legierungen außer ordinärem Guß) kommen sehr selten in den Handel.

7. *Wismut.* Wismut ist eine der schädlichsten Verunreinigungen im Kupfer; schon 0,05 Proz. Wismut (als Metall, nicht als Antimonat oder Arsenat darin vorhanden) machen das Kupfer kaltbrüchig und stark rotbrüchig! Aus diesem Grunde kaufen manche Raffinierwerke überhaupt kein wismuthaltiges Kupfer. In Rio-Tinto-Zementkupfer sind bis zu 5 Proz. Wismut nachgewiesen worden. Auf S. 222 ist schon die Wismut-Bestimmung nach P. Jungfer beschrieben worden; das nachstehende Verfahren ist in der Kgl. chemisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin in Anwendung. 10 g Kupfer werden in einem Becherglase in 60 ccm HNO_3 vom spez. Gew. 1,3

[1]) Siehe auch das S. 24 beschriebene Verfahren.

gelöst, die klare[1]) Lösung mit reinem Natron so weit neutralisiert, daß Kongorotpapier nur noch ganz schwach gebläut wird, in eine Fünfliterflasche gebracht, mit 4 Liter destilliertem Wasser verdünnt, 5 g $NaCl$ zugesetzt und tüchtig geschüttelt. (Das $NaCl$ hält die kleine Menge $AgCl$ in Lösung.) Nach dreitägigem ruhigen Stehen hat sich der Niederschlag völlig abgesetzt. Man hebert und filtriert die Flüssigkeit ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn aus, löst ihn in wenig Salzsäure, macht die Lösung schwach ammoniakalisch, filtriert den Bi, Fe event. Sb enthaltenden Niederschlag ab, wäscht aus und löst den Niederschlag in wenig heißer Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2. In die verdünnte Lösung wird H_2S eingeleitet und der Niederschlag auf dem Filter mit gelbem $(NH_4)_2S$ behandelt. Das zurückbleibende Bi_2S_3 wird in heißer HNO_3, 1,2 spez. Gew., gelöst, die Lösung schwach ammoniakalisch gemacht, der jetzt ganz schwefelsäurefreie Niederschlag von Wismuthydroxyd nach dem Auswaschen auf dem Filter in heißer HNO_3 gelöst, die Lösung in einem geräumigen Porzellantiegel abgedampft, der Rückstand erst über dem Finkener-Turm (S. 235), dann über freier Flamme erhitzt und gelinde geglüht. Das so erhaltene Wismutoxyd, Bi_2O_3, wird gewogen. ($Bi_2O_3 \times 0{,}8968 = Bi$.)

Das Verfahren von Fernandez-Krug und Hampe[2]) beruht auf der von Fresenius und Haidlen angegebenen[3]) Methode zur Trennung von Kupfer und Wismut mittels Cyankaliumlösung: 10 g des Kupfers werden in 40 ccm HNO_3 vom spez. Gew. 1,4 gelöst, die Lösung in einer Platinschale (oder Porzellanschale) mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 : 1 Vol. H_2O) auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand über dem Finkenerschen Drahtnetzturme bis zum beginnenden Fortrauchen der H_2SO_4 erhitzt. Die erkaltete Masse wird mit 175 ccm einer Mischung von 25 ccm der Schwefelsäure von 50 Vol.-Proz. und 150 ccm Wasser durch Erwärmen in Lösung gebracht, die Lösung abgekühlt und das jetzt wismutfreie Bleisulfat abfiltriert. (Arsensaures Wismut, das in HNO_3 unlöslich ist, konnte sich anfangs abgeschieden haben! Man prüft das Bleisulfat nach dem Wägen auf einen etwaigen Gehalt an Antimon durch Schmelzen mit Soda und Schwefel und bestimmt den Antimongehalt in der wäßrigen Lösung der Schmelze, wie dies bei der „Gesamtanalyse“ angegeben wurde.) Zu der vom Bleisulfat abfiltrierten Lösung setzt man 25 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,125), verdünnt sie im Becherglase zu 350 ccm

[1]) Ungelöstes wird abfiltriert und nach „Gesamtanalyse 1“ mit Soda und Schwefel aufgeschlossen u. s. w.

[2]) Nach einer freundlichen Privatmitteilung.

[3]) Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 478.

und leitet H_2S im flotten Strome bis zur vollständigen Ausfällung des Kupfers ein. Alsdann erhitzt man das Becherglas im fast kochenden Wasserbade 1 Stunde, bringt den sehr voluminösen Niederschlag auf ein geräumiges (eisenfreies) Filter und wäscht mit kochendem Wasser gut aus. (Das hierbei erhaltene Filtrat wird mit H_2S-Wasser auf etwa noch in Lösung befindliches Cu geprüft; es kann nach dem Konzentrieren durch Eindampfen zur Bestimmung von Fe, Ni und Co dienen.) Den ausgewaschenen Niederschlag von CuS etc. bringt man mit einem Hornspatel und durch Abspritzen mit sehr wenig Wasser möglichst vollständig vom Filter herunter in das Becherglas, setzt festes Cyankalium hinzu, rührt um, bis sich alles CuS mit weingelber Farbe gelöst hat, erwärmt die Lösung gelinde und gießt sie durch das Filter, auf dem sich noch etwas CuS befindet. Nötigenfalls ist dieser Rest von CuS mit etwas heißer KCy-Lösung zu übergießen. Das auf dem Filter und im Becherglase zurückgebliebene Schwefelwismut (Bi_2S_3) wird mit heißem Wasser ausgewaschen, in verdünnter warmer HNO_3 gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, mit Schwefelammonium versetzt und 10 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Auswaschen wird das Bi_2S_3 nochmals in verdünnter HNO_3 gelöst, aus der Lösung durch tropfenweise zugesetztes Ammoniak im ganz geringen Überschusse das Wismut als Hydroxyd gefällt (wobei eine Spur Cu in Lösung bleibt), das $Bi(OH)_3$ in verdünnter HNO_3 gelöst, die Lösung im gewogenen Porzellantiegel abgedampft und der Rückstand durch ganz allmähliches Erhitzen bis zum Glühen in Bi_2O_3 übergeführt, das gewogen wird.

Kolorimetrische Wismutbestimmung. Eine schnell auszuführende, von C. und J. J. Beringer[1]) mitgeteilte kolorimetrische Wismutbestimmung verdient die besondere Beachtung der praktischen Chemiker. Die Methode beruht auf der Löslichkeit des dunkelbraunen Wismutjodids, BiJ_3, in KJ-Lösung und der Schätzung des Bi-Gehaltes der intensiv gelben bis bräunlichgelben Lösung durch Verdünnen derselben zu einem bestimmten Volumen und Vergleichen mit Musterlösungen von bekanntem Bi-Gehalt mit Benutzung von genau gleich geformten Musterflaschen von rechteckigem Querschnitte (siehe Heines kolorimetrische Kupferprobe S. 212). Nach der Originalbeschreibung wird die Nitratlösung von 10 g Kupfer mit Soda neutralisiert, mit 1—1,5 g $NaHCO_3$ versetzt, 10 Minuten gekocht, der abfiltrierte Niederschlag in heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst, ein Überschuß von SO_2 und KJ in wäßriger Lösung zugesetzt, gekocht, filtriert, das Filtrat zu 50 ccm

[1]) A Text-Book of Assaying by C. & J. J. Beringer, London. Charles Griffin & Co., 1889, S. 168 u. 182.

verdünnt und 50 ccm der gelben Lösung mit den Lösungen in den Musterflaschen verglichen.

Verf. zieht es vor, die verdünnte Sulfatlösung mit einem kleinen Überschusse von Rhodankalium in Gegenwart von SO_2 zu fällen und erst das Filtrat davon mit 1—2 g KJ zu versetzen und dann durch ein doppeltes Filter zu filtrieren; das Kochen ist nicht nötig, ebenso Verdünnung bis zu 500 ccm. 1 mg Wismut in 500 ccm gibt noch deutliche Gelbfärbung. Die zu vergleichenden Lösungen müssen freie SO_2 enthalten. Blei stört nicht, weil sich selbst reichliche Mengen des intensiv gelben Jodbleies farblos in KJ-Lösung auflösen. Das Vergleichen muß bei Tageslicht oder bei möglichst weißer, künstlicher Beleuchtung (elektrisches Bogenlicht, Gasglühlicht) vorgenommen werden.

Zur Einübung bezw. Kontrolle der Methode muß man sich eine wismutfreie Kupferlösung selbst herstellen; ein vom Verf. zuerst benutzter, als „chemisch rein" gekaufter Kupfervitriol und diverse andere vorrätige Kupferpräparate und Handelskupfer besaßen einen geringen Wismutgehalt.

8. Zinn. Diese selten vorkommende Verunreinigung wird nach dem unter „Gesamtanalyse 1" Gesagten abgeschieden und bestimmt.

9. Selen und Tellur. In amerikanischem Handelskupfer sind häufig geringe Gehalte von Selen und Tellur nachgewiesen worden[1]. Bei der Auflösung des Kupfers (siehe „Gesamtanalyse 2" Hampes Verfahren, S. 223) geht Selen als Selensäure, H_2SeO_4, Tellur als tellurige Säure, H_2TeO_3, in Lösung; beide scheiden sich durch längere Einwirkung von schwefliger Säure in der Wärme quantitativ als Elemente in Form eines dunkelroten oder schwärzlichen Pulvers zusammen mit metallischem Silber aus der Lösung ab. Wenn ihre Anwesenheit hierdurch erkannt worden, behandelt man das Gemisch von Silber, Selen und Tellur mit Salpetersäure, dampft die Lösung ab, bringt das Silber durch Abdampfen mit wenig Salzsäure zur Abscheidung, filtriert und fällt Selen und Tellur zusammen durch Erwärmen der Lösung mit Zusatz einiger dcg salzsauren Hydroxylamins[2]. Man sammelt den

---

[1]) Verf. untersuchte ein „Urmenetakupfer", bei dessen Auflösung in schwacher Salpetersäure schwarze, zuerst für Gold gehaltene Partikelchen von Selen zurückblieben. Das betreffende Kupfer löst sich in HNO_3 von 1,4 spez. Gew. vollkommen klar auf. Vielleicht gibt im Kupfer vorhandenes Selen Veranlassung, daß eine geringe Menge Gold ebenfalls in Lösung geht. Es ist mehrfach beobachtet worden, daß die auf nassem Wege ausgeführte Goldbestimmung im Handelskupfer niedrigere Resultate gibt als die trockene Probe (Ansieden und Kupellation).

[2]) Keller, Über die Analyse des Raffinadkupfers vom Oberen See. Berg- und Hüttenm. Ztg. 1894, S. 410. The Journal of Franklin Inst. 1894, No. 823, S. 54.

Niederschlag auf einem gewogenen Filter, trocknet dasselbe 4 Stunden bei ca. 110° C. und wägt. Wurde mehr als einige mg erhalten, so kann man eine annähernde Trennung nach dem Verfahren von H. Rose[1]) in folgender Weise ausführen. Man bringt die Substanz möglichst vollständig von dem Filter in einen Roseschen Tiegel, wägt das Filter zurück, setzt zu dem Gemisch von Selen und Tellur mindestens das 12-fache Gewicht Cyankalium, schmilzt damit 10 Minuten bei mäßiger Hitze in einer Wasserstoffatmosphäre und läßt im Wasserstoffstrome erkalten. Die Schmelze wird in heißem Wasser gelöst, die dunkelweinrote Lösung von Tellurkalium stark verdünnt, einige Stunden Luft eingeleitet und schließlich das abgeschiedene, schwarze krystallinische Tellur auf einem gewogenen Filter gesammelt. Nach vierstündigem Trocknen bei 100—110° wird gewogen; das Selen ergibt sich aus der Differenz.

Verf. kann keine Verbesserung in der Anwendung des Hydroxylamins zur Fällung finden, da dasselbe das Tellur erst nach dem vollständigen Abdampfen der Lösung und weiterem Erhitzen zur Abscheidung bringt, während wäßrige schweflige Säure sofort reduzierend einwirkt. Man tut gut, erst nach längerem Erwärmen mit wiederholten Zusätzen von wäßriger SO_2 zu filtrieren und das Filtrat durch nochmaliges Erwärmen mit SO_2 zu prüfen.

Selen gibt anfangs eine orangegelbe Trübung und dann eine rote Fällung, die allmählich rötlich-schwarz wird und gleichzeitig ausfallendes Tellur verdeckt. Man begnügt sich gewöhnlich mit der Bestimmung von Selen + Tellur, die in gutem Raffinad zusammen selten mehr als 0,01 Proz. betragen[2]). Qualitativ läßt sich Tellur neben Selen schnell erkennen, wenn man das Gemisch beider mit 1—2 ccm konzentrierter H_2SO_4 im Reagensglase schwach erwärmt, wobei sich zunächst nur Tellur (nach v. Kobell) mit kirschroter Farbe löst; erhitzt man stärker, so verschwindet die Tellurfärbung und vorhandenes Selen löst sich in der siedenden H_2SO_4 mit gelbgrüner Farbe auf.

Selen ist außerdem an dem sehr charakteristischen Geruche bei der Verbrennung leicht zu erkennen, Tellur an der Bildung von Tellurnatrium beim Schmelzen mit Soda und Kohlenstaub; die erkaltete Schmelze gibt mit wenig Wasser eine purpurrote Lösung, welche sich schnell durch Abscheidung von Tellur trübt.

3. Für Schwarzkupfer (Rohkupfer, Gelbkupfer).

Schwarzkupfer wird aus gerösteten, hochhaltigen Kupfersteinen und aus oxydischen Kupfererzen durch reduzierendes Schmelzen, oder aus Kupfersteinen direkt (durch den Kupfer-Bessemer-Prozeß) gewonnen;

---

[1]) Rose-Finkener, Handb. d. analyt. Chem. II, S. 431.

[2]) Egleston hat in einem Koloradokupfer 0,08 Proz. Tellur nachgewiesen. Schon 0,03 Proz. machen das Kupfer rotbrüchig.

aus ihm wird durch den Raffinierprozeß das Garkupfer, Raffinad- oder Handelskupfer dargestellt.

Es ist stets erheblich verunreinigt und enthält 5—20 Prozent von fremden Körpern in sehr wechselnden Mengen. Eisen und Schwefel sind stets darin; außerdem kommen vor: Blei, Arsen, Antimon, Wismut, Zink, Nickel und Kobalt, Zinn, Gold, Silber, auch Platin, Selen und Tellur.

Da die Platten oder Barren ziemlich ungleichmäßig beschaffen sind, entnimmt man die Durchschnittsprobe am besten, indem man viele Platten vollständig durchbohrt, die feinen Späne gut durchmischt und davon abwägt.

Die Untersuchung geschieht im wesentlichen nach den unter „Handelskupfer" (Gesamtanalyse 1. und 2. und „Einzelbestimmungen") S. 225 u. f. beschriebenen Methoden. Edelmetalle werden am besten auf trockenem Wege durch Ansieden mit Blei und Kupellation (siehe „Silber") bestimmt.

Zur Bestimmung des Schwefelgehalts löst man das Schwarzkupfer in starker Salpetersäure nach dem unter „Schwefelbestimmung in Kupferkies u. s. w." S. 215 beschriebenen Verfahren. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß in dem Ungelösten Bleisulfat enthalten sein kann. Man extrahiert daher daraus das Bleisulfat mittels Ammoniumacetat, fällt das Blei wieder durch H_2SO_4 (oder als Chromat) und berechnet daraus den Schwefel in dem in HNO_3 Unlöslichen.

Zur genauen Bestimmung des Schwefelgehaltes muß das Schwarzkupfer im Chlorstrome erwärmt, die flüchtigen Chloride in einer Vorlage aufgefangen werden u. s. w.

In stark durch Antimon und Nickel verunreinigten Schwarzkupfersorten findet sich nicht selten eine merkwürdige, oxydische Verbindung, der Kupferglimmer, eingeschlossen, der, wenn wie im Glimmerkupfer in größerer Menge vorhanden, nicht nur eine blättrige Struktur des Kupfers verursacht, sondern es auch zur Herstellung von Raffinad (außer durch Elektrolyse) untauglich macht. Nach der Untersuchung von Hampe besteht der in kleinen, gelben Blättchen beim Auflösen von Glimmerkupfer in Salpetersäure zurückbleibende, von Bleisulfat und Antimonsäure befreite Kupferglimmer aus: $6\,Cu_2O, Sb_2O_5 + 8\,NiO, Sb_2O_5$. Die Verbindung kann durch Schmelzen mit Soda und Schwefel oder mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen werden.

4. Für Zementkupfer.

Das aus Kupferlaugen und Grubenwässern durch Eisen (Roheisen Schmiedeisen-Abfälle, Eisenschwamm) gefällte Zementkupfer ist gewöhnlich durch viele Metalle, ferner Antimon, Arsen, basische Eisensalze, Kalksalze etc. etc. verunreinigt und wasserhaltig.

Zur Probenahme wird eine größere, aus vielen Säcken entnommene Menge (25 kg) durch Absieben mit Siebsätzen aus durchlochten Blechen unter Vermeidung des Verstäubens in 3—4 verschiedene Produkte zerlegt und davon in deren Gewichtsverhältnis zum Gesamtgewichte der Siebprodukte für die Untersuchung 100—200 g abgewogen.

Man bestimmt in einem Teile der Lösung (die Lösung von 100 g Substanz wird zu 2 l verdünnt) Kupfer, Wismut, Arsen, Antimon, Blei, Eisen nach den unter „Handelskupfer" beschriebenen Methoden. Die Edelmetalle werden auf trockenem Wege bestimmt.

Das bei 100° fortgehende Wasser wird in einer besonderen Einwage von einigen Hundert g ermittelt.

Ein Chlorgehalt wird durch Auskochen einer Durchschnittsprobe von 50 g mit etwa 300 ccm stark verdünnter HNO_3 (1 Vol. vom spez. Gew. 1,2 : 10 Vol. Wasser), Filtrieren und Fällung von $^1/_{10}$ des Filtrats mit Silbernitrat bestimmt.

5. Für Kupferaschen (Glühspan und Walzsinter), Krätzen und Fegsel.

Von nicht durch Schmutz, Holzpartikel etc. verunreinigten Aschen und Krätzen zerstampft man eine größere Probe von einigen kg, trennt durch Blechsiebe in mehrere Produkte und wägt entsprechende Mengen, zusammen etwa 50 g, ab. Größere Eisenstückchen werden hieraus mit dem Magneten entfernt; das Übrige erwärmt man 1 Stunde hindurch in einer bedeckten Porzellanschale auf dem kochenden Wasserbade mit 300 ccm gewöhnlicher Salzsäure, der in mehreren Portionen zusammen 30 ccm HNO_3 (1,2 spez. Gew.) zugesetzt werden. Wenn das Spritzen aufhört, wird verdünnt, die abgekühlte Lösung in einen Literkolben gespült, 50 ccm entnommen, mit 5 ccm H_2SO_4 abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit HNO_3 versetzt und das Kupfer elektrolytisch auf dem Konus niedergeschlagen. Man kann auch die filtrierte schwefelsaure Lösung mit Natriumthiosulfat fällen, das Kupfersulfür in Kupferoxyd überführen und als solches wägen.

Reiner Glühspan und Walzsinter können mit starker Salpetersäure gelöst und die so erhaltene Lösung nach dem Verdünnen sofort elektrolysiert werden.

Durch organische Substanzen verunreinigte Aschen (Fegsel) werden gebrannt, gesiebt und, wenn viel Metallisches darin zu erkennen war, mit Salpetersäure unter Zusatz von wenig Salzsäure 1—2 Stunden erwärmt. Von der stark verdünnten Lösung wird eine 2—2,5 g Substanz entsprechende Menge entnommen, mit H_2SO_4 abgedampft u. s. w. Bestand das Material hauptsächlich aus Oxyden, dann löst man in Salzsäure mit Zusatz von wenig Salpetersäure.

6. Für Phosphorkupfer, Siliciumkupfer und Mangankupfer (Zusätze zu Kupferlegierungen).

Phosphorkupfer wird hauptsächlich als sauerstoffentziehender Zusatz (Ersatz für roten Phosphor) den Bronzelegierungen zugesetzt, Siliciumkupfer dient zur Herstellung von Siliciumbronze (für Telephondrähte etc.), Mangankupfer zur Herstellung manganhaltiger Kupfer-Zinklegierungen, wie Deltametall etc.

Sie sind sämtlich sehr spröde, lassen sich leicht pulverisieren und werden in Form sehr feinen Pulvers für die Analyse angewendet.

Gewöhnlich sind sie mit Benutzung sehr reinen Handelskupfers hergestellt.

a) Phosphorkupfer kommt mit einem P-Gehalt bis zu 20 Proz. in den Handel.

1. Phosphorbestimmung. 0,5 g der sehr fein gepulverten Substanz werden in einer bedeckten Porzellanschale mit 10 ccm HNO_3 (1,4 spez. Gew.) übergossen und die Schale längere Zeit über einer ganz kleinen Flamme erhitzt; wenn nach einer halben Stunde noch unzersetzte Substanz zu erkennen ist, werden nach und nach einige Tropfen Salzsäure zugesetzt. In diesem Falle wird die erhaltene Lösung mit 10 ccm gewöhnlicher HNO_3 abgedampft. (Phosphorkupfer löst sich viel schneller in Königswasser, dabei verflüchtigt sich aber viel Phosphor als Chlorid.) Man nimmt den Abdampfungsrückstand mit wenig HNO_3 und Wasser auf, filtriert etwa abgeschiedene Kieselsäure ab, übersättigt die Lösung in einem Becherglase stark mit Ammoniak und fällt die Phosphorsäure durch Magnesiamischung. Von dem Doppelsalz eingeschlossene Spuren von Kupfer wirken kaum auf das Resultat ein, man kann jedoch die ausgewaschene phosphorsaure Ammoniakmagnesia in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure lösen und unter Zusatz von etwas Magnesiamischung rein ausfällen. Man wägt schließlich das Pyrophosphat, $Mg_2P_2O_7 \times 0,2784 = P$.

Verf. zieht die Fällung der Phosphorsäure mittels Molybdänsäurelösung und die Weiterbehandlung des Niederschlages nach dem Verfahren von R. Finkener (Berl. Ber. **11**, 1638) vor: Ein Fünftel der Auflösung von 0,5 g Substanz wird durch Abdampfen in einer $^1/_4$ Liter fassenden Porzellanschale zu etwa 10 ccm Volumen konzentriert, 150 ccm der nach Finkener bereiteten Molybdänsäurelösung zugesetzt und so viel Ammoniumnitrat eingetragen, wie sich bei längerem Umrühren in der Kälte auflöst. Die Phosphorsäure scheidet sich in 12—18 Stunden quantitativ als Ammoniumphosphomolybdat ab. Nach dieser Zeit filtriert man durch ein einige Minuten vorher mit konzentrierter Ammoniumnitratlösung befeuchtetes, dichtes Filter ab und wäscht die gelbe Ver-

bindung mit einer 20-proz. Lösung von Ammoniumnitrat aus, die mit wenig HNO_3 angesäuert ist. Man kann zuletzt einmal mit 5-proz. Salpetersäure (5 ccm HNO_3 von 1,2 spez. Gew. in 100 ccm enthaltend) auswaschen. Der Niederschlag wird darauf mit wenig Wasser in einen geräumigen, gewogenen Porzellantiegel gespritzt, den man dann auf ein kochendes Wasserbad stellt. Man bringt das an der Wandung der Schale Haftende durch etwas verdünntes Ammoniak in Lösung, löst damit die noch am Filter haftende gelbe Substanz, wäscht das Filter dreimal mit wenig Wasser aus und dampft diese Lösung nebst Waschwasser in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbade ein. Wenn das Volumen nur noch wenige ccm beträgt, wird ein Tropfen Ammoniak zugesetzt, umgeschwenkt und die Lösung mit wenig Wasser in den gewogenen Porzellantiegel gebracht, dessen Inhalt nach Zusatz einiger Tropfen HNO_3 auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft wird. Zur Verflüchtigung des Ammoniumnitrats und zur Gewinnung einer wägbaren P-Verbindung wird nunmehr der Tiegel in dem Finkenerschen Trockenturm (Fig. 75) über der durch (anfangs) 3 Drahtnetze abgekühlten Bunsenflamme ganz allmählich erhitzt, durch Herausziehen des untersten Drahtnetzes und Vergrößern der Flamme dann die Temperatur gesteigert, bis schließlich ein eine Minute lang auf den Tiegel gelegtes Uhrglas nicht mehr durch NH_4NO_3 beschlägt. Noch stärkeres Erhitzen ist nicht nötig; wenn ein kleiner Teil des gelben Salzes durch zu starkes Erhitzen grünlich-schwarz geworden ist (durch partielle Reduktion von MoO_3), hat dies doch keinen merklichen Einfluß auf die Bestimmung. Man stellt den noch über 100° warmen Tiegel in einen Schwefelsäureexsikkator und wägt den bedeckten Tiegel nach $^1/_2$ Stunde.

Fig. 75.



Nach Finkener enthält das „gelbe Salz" 3,753 Proz. P_2O_5 oder 1,639 Proz. P.

Die „Molybdänsäurelösung" stellt man her, indem man 80 g käufliches Ammoniummolybdat mit 640 ccm Wasser und 160 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,925) in einer Flasche bis zur Auflösung schüttelt

und diese Lösung in mehreren Portionen unter Umrühren in eine gut abgekühlte Mischung von 960 ccm HNO_3 (von 1,18 spez. Gew.) und 240 ccm Wasser einträgt. Man hebt die Lösung in einer lose (durch ein Becherglas) bedeckten Standflasche auf; in einer fest verschlossenen Flasche setzt sie bald erhebliche Mengen eines gelben, sauren Ammoniummolybdats ab.

Von dieser Lösung muß stets ein Überschuß angewendet werden, so daß nach Finkener höchstens $^2/_3$ des Zusatzes zur Bildung des gelben Salzes selbst verbraucht werden.

In der zu fällenden Lösung enthaltene Arsensäure geht zum größten Teil als arsenmolybdänsaures Ammonium in den Niederschlag ein, ebenso fällt gelöste Kieselsäure als entsprechende Verbindung aus. Beide werden vorher abgeschieden (siehe „Einzelbestimmung 4. Phosphor“, S. 226).

2. Kupferbestimmung. 1 g des feinen Pulvers wird in einer bedeckten Porzellanschale mit einer Mischung von 10 ccm HNO_3 (1,2 spez. Gew.) und 5 ccm der gewöhnlichen, 25-proz. Salzsäure gelöst, die Lösung mit 1—2 ccm destillierter H_2SO_4 abgedampft, 10 ccm Wasser zugesetzt, nochmals abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, HNO_3 zugesetzt und elektrolysiert.

b) Siliciumkupfer. Enthält meistens ca. 12 Proz. Silicium.

1 g der feingepulverten Substanz wird längere Zeit mit 10—20 ccm HNO_3 (1,4 spez. Gew.) in einer bedeckten Porzellanschale erhitzt, schließlich 1—2 ccm Salzsäure zugesetzt, weiter erwärmt, mit 2 ccm H_2SO_4 abgedampft und der Rückstand über dem Finkener-Turme (Fig. 75) bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen erhitzt, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Man nimmt den Rückstand mit Wasser unter Erwärmen auf, filtriert die Kieselsäure ab, wäscht mit heißem Wasser aus und fällt aus dem Filtrate das Kupfer. Das feuchte Filter wird in einem bedeckten Platintiegel bis zur vollständigen Verkohlung des Papiers erhitzt, der Deckel abgenommen und stark geglüht. Man prüft die gewogene SiO_2 auf ihre Reinheit, indem man sie mit 10 ccm reiner Flußsäure und 1 Tropfen H_2SO_4 auf dem Wasserbade löst, die Lösung abdampft, dann vorsichtig die H_2SO_4 verjagt und den etwaigen Rückstand (CuO) stark bei Luftzutritt glüht.

$$SiO_2 \times 0{,}4702 = Si.$$

c) Mangankupfer. Wird mit sehr verschiedenen Mangangehalten, bis zu 40 Proz., in den Handel gebracht. Die Fabrikate der Isabellenhütte (Nassau) z. B. enthalten ca. 4, 10, 15 und 30 Proz. Mangan und sind bezw. kupferrot, rötlichgrau, gelblichgrau und grau gefärbt. Zur Probeentnahme werden einige Barren durchbohrt und die feinen Späne gut

durchgemischt. Das Mangankupfer enthält stets etwas Eisen (1—2 Proz.), etwas Silicium und die Verunreinigungen des verwendeten Kupfers.

Analyse. 1 g Späne werden in einer bedeckten Porzellanschale in 10—15 ccm schwacher Salpetersäure gelöst, die Lösung mit 2 ccm H_2SO_4 abgedampft, der Rückstand zur vollständigen Abscheidung der SiO_2 weiter erhitzt, nach dem Erkalten mit H_2SO_4 und Wasser erwärmt, die Lösung filtriert und die SiO_2 wie unter „b) Siliciumkupfer“ bestimmt[1]). Man verdünnt darauf die Lösung zu 400—500 ccm, setzt noch einige ccm H_2SO_4 hinzu und fällt das Kupfer durch Einleiten von H_2S in die mäßig erwärmte Lösung. Der mit schwach schwefelsaurem und H_2S-haltigem Wasser ausgewaschene Niederschlag von CuS wird entweder nach dem Verfahren von H. Rose (S. 200) in Cu_2S übergeführt, oder in HNO_3 gelöst und die Lösung elektrolysiert (S. 188). Das Filtrat vom CuS wird in einer Porzellanschale eingedampft, nach der Verjagung des H_2S durch einige Tropfen Bromwasser oxydiert, bis zu ca. 200 ccm konzentriert, die abgekühlte Lösung zu 300 ccm in einem Meßkolben aufgefüllt, 100 ccm ($^1/_3$) zur Bestimmung des Eisengehaltes (Reduktion mit amalgamiertem Zink, Titration mit Kaliumpermanganat) entnommen und in $^2/_3$ der Lösung das Mangan nach der Methode von Volhard (S. 39 u. f.) durch Titration mit Permanganat bestimmt. Zwei vom Verfasser ausgeführte Analysen ergaben folgende Resultate:

	Kupfer	Mangan	Silicium	Eisen	Nickel	Blei
a)	68,39	29,94	0,07	1,29	0,19	0,06
b)	56,29	40,86	1,08	1,50	0,10	Spur

7. Für Kupferlegierungen mit Zinn, Zink, Blei, Eisen, Mangan und Edelmetallen[2]).

(Kupfer-Nickel-Legierungen und Neusilber siehe unter „Nickel“, Weißmetalle (Antifriktionsmetalle) und Britanniametall unter „Zinn“, Aluminiumbronzen unter „Aluminium“.)

Die Kupferlegierungen werden stets mittels Salpetersäure gelöst, bezw. zersetzt; zinnreiche Legierungen müssen in Form von Spänen oder ausgeplatteten Stückchen verwendet werden.

a) Bronzen (Glockengut, Kanonenbronze, Phosphorbronze, Phos-

---

[1]) Etwa vorhandenes Blei findet sich als Sulfat bei der Kieselsäure und wird durch Übergießen desselben mit einer heißen Ammoniumacetatlösung ausgezogen.

[2]) Über Zusammensetzung, Herstellung und Eigenschaften dieser Legierungen siehe Ausführliches in dem Abschnitte „Kupfer“ in Muspratts Chemie IV. Aufl., Bd. 4 und in „A. Ledebur, Die Metallverarbeitung auf chemisch-physikalischem Wege.“ Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1882.

phorbleibronze, Maschinenbronze, Manganbronze, Statuenbronze, Medaillenbronze, Siliciumbronze).

1 g Späne werden in einer durch Wasser gekühlten, bedeckten, halbkugelförmigen Schale (am besten in einer Platinschale von ca. 300 ccm Inhalt, deren Ausguß vollständig von dem Uhrglas bedeckt wird) mit 10 ccm reiner HNO_3 von 1,4 spez. Gew. übergossen, die Schale nach $^1/_2$ Stunde auf ein kochendes Wasserbad gestellt, nach dem Verschwinden der nitrosen Dämpfe 100 ccm kochendes Wasser zugesetzt, 5 Minuten über freiem Feuer gekocht, die Zinnsäure durch ein dichtes, aschenfreies Filter abfiltriert, mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, der Niederschlag in den Tiegel gebracht, 10 Minuten stark geglüht, nach einigen Minuten der noch warme Tiegel in den Exsikkator gestellt und nach $^1/_2$ Stunde gewogen. $SnO_2 \times 0,7881 = Sn$.

Das Filtrat von der Zinnsäure wird in einer flachen Porzellanschale (von etwa 15 ccm Durchmesser mit 2 ccm destillierter H_2SO_4 auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in 30 ccm Wasser gelöst, die Schale durch Schwimmen auf kaltem Wasser abgekühlt und das Bleisulfat nach einer Stunde durch ein kleines Filter abfiltriert. Man wäscht mehrmals mit schwach schwefelsaurem Wasser (100 ccm Wasser, 0,5 ccm H_2SO_4) und zuletzt einmal mit reinem Wasser aus, trocknet das Filter und verascht es bei niedriger Temperatur in einem tarierten Porzellantiegel. Haben sich hierbei Bleikügelchen gebildet, so erwärmt man den Tiegel mit einigen Tropfen schwacher HNO_3 auf dem Wasserbade, setzt einen Tropfen H_2SO_4 hinzu, dampft ab, verjagt die Schwefelsäure (über dem Finkener-Turm) und glüht. Eine größere Menge Bleisulfat wird vom Filter auf Glanzpapier gebracht und erst nach dem Veraschen des Filters, bezw. nach der Behandlung des Rückstandes mit HNO_3 und H_2SO_4 und dem Verjagen der H_2SO_4 in den Tiegel gegeben. $PbSO_4 \times 0,6829 = Pb$.

Aus dem Filtrate vom Bleisulfat bestimmt man zunächst das Kupfer, indem man die Lösung in einem tarierten, größeren Platintiegel (von ca. 150 ccm Inhalt) mit 5 ccm destillierter H_2SO_4 und 0,2 bis 0,5 ccm HNO_3 von 1,2 spez. Gew. versetzt, mit der Platinanode umrührt und mit Benutzung des Stativs von Finkener elektrolysiert (siehe „elektrolytische Kupferbestimmung“). Man darf die Elektrolyse nicht übermäßig lange dauern lassen, weil sich sonst, veranlaßt durch reichliche Wasserstoffentwicklung an der Kathode, das Kupfer in großen Blasen von der Tiegelwandung loslöst. Diese Blasen schließen Säure ein, die sich nicht durch Auswaschen des Tiegels entfernen läßt. Nach 6—7 Stunden ist das Kupfer vollständig ausgeschieden, oder noch eine minimale Menge (1 mg oder wenig mehr) davon in Lösung.

Der einfache Apparat wird schnell auseinandergenommen, die Anode mit Uhrglas auf ein Uhrglas gelegt, der Tiegelinhalt in ein Becherglas entleert, der Tiegel 3 mal mit je 10—20 ccm destilliertem Wasser ausgespült, mit 5 ccm absolutem Alkohol umgeschwenkt, der Alkohol abgegossen und der Tiegel 5 Minuten auf einem kochenden Wasserbade erwärmt. Nach $^1/_2$ Stunde bestimmt man die Gewichtszunahme, das Kupfer.

Man spritzt die Anode und das kleine Uhrglas ab, leitet in die mit den Spülwässern vereinigte entkupferte Lösung $^1/_4$ Stunde hindurch H_2S ein, erwärmt und filtriert die etwa abgeschiedenen Flocken von CuS durch ein kleines Filter ab. Das Auswaschen kann mit kochendem Wasser geschehen, weil sich das so erhaltene CuS nicht leicht oxydiert. Durch Veraschen des Filters und starkes Glühen bei Luftzutritt (Rösten) führt man die kleine Menge CuS in CuO über, das gewogen wird. $CuO \times 0{,}799 = Cu$.

Ergab die Berechnung aus dem gewogenen Cu, dem CuO, der SnO_2 und dem $PbSO_4$ nahezu 100 Proz., so dampft man das Filtrat vom CuS zur Bestimmung der darin vielleicht noch enthaltenen kleinen Mengen von Fe und Ni über einer kleinen Flamme ein, verjagt (ohne daß Kochen eintritt) die Schwefelsäure und glüht den Rückstand. Besteht derselbe nur aus einem roten Hauch von Fe_2O_3, dann löst man dieses in wenig Salzsäure durch Erwärmen auf, verdünnt die Lösung mit 20—30 ccm Wasser, erwärmt auf ca. 70°, fügt etwas Jodkalium hinzu, rührt um, kühlt die Lösung schnell ab und titriert das freie Jod nach Zusatz von Stärkelösung mit einer gestellten Lösung von Natriumthiosulfat. Wenn der Glührückstand z. Tl. aus kompakten Stückchen besteht, eventl. kleine Mengen von Zink und Nickel außer Eisen vorhanden sind, löst man ihn in einigen ccm Salzsäure, dampft mit einigen Tropfen H_2SO_4 ab, nimmt mit Wasser auf und fällt aus der verdünnten, zuerst (mit Benutzung von Kongorotpapier) durch kohlensaures Natron neutralisierten und dann ganz schwach mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerten Lösung durch längeres Einleiten von H_2S das Zink als ZnS aus (siehe „Zink"). Das Filtrat hiervon wird in einer Porzellanschale gekocht, mit Bromwasser im Überschuß versetzt, Nickel und Eisen durch Zusatz von Natronlauge gefällt, auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Durch Glühen bei Luftzutritt erhält man aus dem Gemisch von Eisenhydroxyd und Nickeltrihydroxyd die Oxyde $Fe_2O_3 + xNiO$, wägt diese, löst sie in Salzsäure, titriert das Eisen (wie oben), bringt es als Fe_2O_3 in Abzug und findet das NiO als Rest. $NiO \times 0{,}7858 = Ni$.

Man kann auch aus der Lösung beider zunächst das Eisen als basisches Acetat fällen und aus dem Filtrate hiervon das Nickel durch

Natronlauge und Bromwasser als Trihydroxyd, Ni$(OH)_3$; beide werden dann geglüht und als Fe_2O_3 bezw. NiO gewogen.

Wenn der selten über 0,2 Proz. betragende Nickelgehalt nicht besonders bestimmt werden soll, verfährt man einfacher durch schwaches Übersättigen der verdünnten salzsauren Lösung des Glührückstandes mit Na_2CO_3, 5 Minuten langes Kochen, Abfiltrieren des unreinen basischen Zinkkarbonats, Auswaschen mit heißem Wasser und Trocknen des Niederschlages, der erst nach dem bei möglichst niedriger Temperatur erfolgten Veraschen des Filters in den betreffenden Porzellantiegel gebracht und durch Glühen in unreines (Fe- und ? Ni-haltiges) Zinkoxyd übergeführt wird. Nach dem Wägen löst man dasselbe in wenig Salzsäure, titriert das Eisen (wie oben) und bringt es als Fe_2O_3 in Abzug. $ZnO \times 0{,}8035 = Zn$.

Zinkhaltige Bronzen (Maschinenbronze, Lagerguß, Statuenbronze, Medaillenbronze).

Wenn bei der Berechnung (Cu + Zn + Pb) mehr als 1 Proz. (Zn) fehlt, fällt man zunächst das Zink aus der verdünnten, ganz schwach mineralsauren Lösung durch H_2S und wägt es als ZnS (siehe „Zink“). Aus dem Filtrate vom ZnS werden Fe und Ni gemeinsam gefällt und wie oben bestimmt.

Mangan, das manchen Cu-Sn-Zn-Legierungen in Form von Mangankupfer zugesetzt wird (Manganbronze), gibt sich bei der elektrolytischen Fällung des Kupfers durch Violettfärbung der Flüssigkeit an der Anode bezw. Abscheidung von Flocken von wasserhaltigem Mangandioxyd zu erkennen. In diesem Falle dampft man die entkupferte Lösung ein, verjagt den größten Teil der H_2SO_4, fällt nach dem Verdünnen, Neutralisieren mit NaHO u. s. w. das Zink durch H_2S und aus dem Filtrate vom ZnS durch Natronlauge und Bromwasser Mangan und Eisen gemeinsam, wäscht aus, löst die alkalihaltigen Hydroxyde in möglichst wenig Salzsäure unter Zufügung einiger Tropfen wäßriger schwefliger Säure, übersättigt mit Ammoniak, setzt einige Tropfen reines Wasserstoffsuperoxyd hinzu, erhitzt kurze Zeit, filtriert, glüht nach dem Trocknen stark im unbedeckten Porzellantiegel und wägt als $Mn_3O_4 + Fe_2O_3$. Alsdann dampft man mit Salzsäure ab und titriert das Eisen, das als Fe_2O_3 in Abzug gebracht wird. $Mn_3O_4 \times 0{,}7205 = Mn$.

Eine genauere Bestimmung des (meist geringen) Mangangehaltes dürfte selten erforderlich sein. Man würde zu diesem Zwecke das Eisen aus der Lösung der beiden Oxyde durch Ammoniumacetat und Kochen abscheiden und aus dem Filtrate von dem basischen Eisenacetat das Mangan durch Zusatz von Ammoniak, Schwefelammonium und Kochen als Sulfür fällen, nach dem Trocknen durch Glühen mit S im Rose-

schen Tiegel im Wasserstoffstrome in Mn S überführen und dieses wägen. $MnS \times 0,6315 = Mn$.

Schnell auszuführende Analyse von Bronzen und Lagermetallen nach M. E. Walters und O. L. Affelder (Journ. of the Amer. chem. Soc. **25**, 632; Zschr. f. angew. Chemie 1903, S. 1081.)

„Bronzen: 1 g der Probe (bei einem Bleigehalt über 15 Proz. nur 0,5 g) wird mit 10 ccm Salpetersäure (1,42) unter Erwärmen gelöst, mit 40 ccm heißem Wasser verdünnt und 5 Minuten gekocht. Das abgeschiedene Zinnoxyd wird mit 2-proz. Salpetersäure ausgewaschen, geglüht und als SnO_2 gewogen. Zum Filtrat fügt man 25 ccm konz. Ammoniak, erhitzt zum Sieden, fügt 5 g Ammoniumpersulfat hinzu und kocht 5 Minuten. Das ausgeschiedene Bleisuperoxyd wird abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Man bringt Niederschlag mit Filter in ein Becherglas, zerrührt ihn gut, fügt 600—700 ccm kaltes Wasser, ca. 3 g Jodkalium und Stärkelösung hinzu. Nachdem alles Jodkalium gelöst ist, setzt man 10 ccm Salzsäure (1 : 1) hinzu, rührt gut um und titriert mit $^1/_{20}$ N.-Thiosulfatlösung, bis die Farbe von dunkelgelb in hellzitronengelb umschlägt; die Zahl der verbrauchten ccm Thiosulfatlösung mit 0,5175 multipliziert gibt die Prozente Blei. Natürlich kann das Blei auch gravimetrisch bestimmt werden.

Das Filtrat vom Bleisuperoxyd-Niederschlage wird zu 500 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit 50 ccm einer 20-proz. Natriumthiosulfatlösung versetzt zur Fällung des Kupfers; der Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen, verascht und als Cu O gewogen. In dem Filtrat vom Kupferniederschlage bestimmt man Eisen und Tonerde wie üblich; dann fällt man das Mangan durch Kochen der ammoniakalischen Lösung mit Ammoniumpersulfat.

Zu dem Filtrate vom Manganniederschlage fügt man Ammoniumphosphat im Überschuß hinzu, erhitzt zum Sieden, fügt allmählich Salzsäure hinzu, bis nur noch wenig Ammoniak entweicht, kocht einige Minuten, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Den Niederschlag kann man entweder nach dem Trocknen bei 100—105° C. als $Zn.NH_4.PO_4$ (vgl. Zsch. anal. Ch. **39**, 273 u. f.) oder nach dem Glühen als $Zn_2P_2O_7$ wägen.

Vorhandenes Nickel fällt man aus dem Filtrat vom Zink als Sulfid.

Kleine Manganmengen kann man auch in einer besonderen Probe kolorimetrisch bestimmen.

Phosphor wird in einer besonderen, in Salpetersäure gelösten Probe nach dem Ausfällen von Blei, Zinn und Kupfer durch metallisches Zink als Eisenphosphat gefällt und darin nach der Molybdän-Methode bestimmt.

Lagermetalle: Diese enthalten meistens Antimon. Man bestimmt zunächst, wie oben angegeben, Antimon und Zinn zusammen als $Sb_2 O_4 + Sn O_2$, dann in einer anderen Probe Antimon als Sulfid* nach Andrews (Journ. of the Amer. chem. Soc. **17**, 872) oder als Metall. Arsen wird in einer besonderen Probe nach der Destillationsmethode bestimmt. Zur Bestimmung der anderen Metalle verfährt man wie bei der Analyse der Bronzen.

Wenn Wismut vorhanden ist, so kann es zusammen mit Kupfer als Sulfid gefällt werden und von diesem durch Lösen der Sulfide in Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Ammoniak getrennt werden."

Das Vorhandensein von Mangan läßt sich schnell konstatieren, wenn man einige dcg der Legierung im Reagensglase in wenig Salpetersäure löst oder damit zersetzt, einkocht, den Rückstand glüht und darauf mit etwa 1 g $K Cl O_3$ schmilzt; eine hierbei entstehende schön rote Schmelze deutet auf Mangan.

Verunreinigungen der Zinnsäure und deren Bestimmung. Eine gelbliche oder bräunliche Färbung der Zinnsäure deutet auf Eisenoxyd; sie kann außerdem durch Antimonsäure, Arsensäure, Phosphorsäure und wenig Kupferoxyd verunreinigt sein.

Bei technischen Untersuchungen genügt meistens die qualitative Prüfung auf Arsen und Antimon. Zu dem Zwecke schmilzt man die Zinnsäure mit ca. 2 g Ätzkali in einem eisernen oder aus Nickelblech hergestellten Löffel (35 mm Durchmesser, 10 mm tief, der Stiel 150 mm lang) über der großen Bunsenflamme bis zum ruhigen Fließen; hierbei schützt man die Hand durch ein Handtuch und kehrt das Gesicht ab. Die fast erkaltete Schmelze wird mittels ca. 25 ccm Wasser in einem Becherglase durch Umrühren in einigen Minuten gelöst, die Lösung mit 25 ccm reiner 25-proz. Salzsäure übersättigt und in einem vereinfachten Marshschen Apparate mit ganz reinem Zink (in Granalienform) geprüft. Ein großes Reagensglas (180 mm lang, 30 mm lichte Weite) ist hierzu gut geeignet. Man bringt zuerst etwa 10 g Zinkgranalien hinein, dann die zu prüfende Lösung, steckt oben in das Glas einen 30—40 mm dicken Wattepfropf und verschließt schnell mit einem Kautschukstopfen, durch dessen Durchbohrung ein zur Spitze ausgezogenes, kurzes Glasrohr führt, auf das man eine Platinlötrohrspitze gesteckt hat. In die Wasserstoffflamme hält man eine glasierte Porzellanplatte und stellt sich auf derselben eine Reihe von „Flecken" her. Je 1 mg Arsen oder Antimon gibt sofort braune bezw. stumpfschwarze Flecken auf der Platte. Reine (braune) Arsenflecken verschwinden sofort beim Betupfen mit Eau de Javelle, Antimonflecken werden dadurch nicht merklich angegriffen. Hat man diese Flecken wiederholt mit Lösungen

von bekanntem Arsen- bezw. Antimongehalte hergestellt, so kann man aus der Intensität der aus der Probelösung erhaltenen Flecken schließen, ob mehr als „Spuren“ oder mehr als Zehntel-Prozente dieser Verunreinigungen in der betreffenden Legierung enthalten sind.

(Ein höherer Antimon- und Bleigehalt der Bronze macht es wahrscheinlich, daß sie aus „alten Metallen“, z. B. mit Benutzung von durch „Weißmetall“ verunreinigten Spänen von Lagern etc., hergestellt worden ist. Aus besten Handelsmetallen hergestellte Bronzen dürfen nur wenig (0,1—0,2 Proz.) Blei (aus dem raffinierten Zink des Handels stammend) und Spuren von Arsen und Antimon enthalten; Streitigkeiten betreffend Lieferungen von Legierungen sind nicht selten.)

Zur quantitativen Bestimmung der Verunreinigungen wird die Zinnsäure durch Schmelzen mit dem 6-fachen Gewichte der Mischung gleicher Teile Soda und Schwefel (oder ebenso viel entwässertem Natriumthiosulfat) im Porzellantiegel aufgeschlossen und die mit heißem Wasser erhaltene Lösung filtriert, wobei Cu, Fe, event. eine Spur Blei als Schwefelmetalle auf dem Filter bleiben, Zinn, Arsen und Antimon als Sulfosalze in Lösung gehen. Beim Betropfen des Filters mit heißer, verdünnter Salzsäure lösen sich FeS und PbS auf, CuS bleibt ungelöst. Zur Abscheidung des Pb wird die Lösung mit einigen Tropfen H_2SO_4 abgedampft, das Eisen aus dem Filtrate nach Zusatz einiger Tropfen Bromwasser durch Ammoniak gefällt, als geglühtes Fe_2O_3 gewogen oder in Salzsäure gelöst und titriert. Die kleine Menge CuS wird nach dem Auswaschen durch Rösten im Platintiegel in CuO übergeführt und als solches gewogen. Die dunkelgelbe Lösung der Sulfosalze wird (nach dem Verfahren von Hiepe, Chem.-Ztg. 1889, 1303) zur möglichst vollständigen Oxydation des über Na_2S hinaus in der Lösung enthaltenen Schwefels mit einem Zusatze reiner Natronlauge zum Sieden erhitzt und nach und nach, nicht bis zur vollständigen Entfärbung, mit kleinen Portionen von wäßrigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt; hat sie sich hierbei doch ganz entfärbt, dann muß man vor der Ausfällung der Schwefelmetalle mittels Schwefelsäure einen kleinen Zusatz von Schwefelnatrium machen. Nach längerem Erhitzen der mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung (zur Austreibung des H_2S) werden die so nur wenig mit freiem Schwefel gemischten Schwefelmetalle abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, dem kleine Mengen Ammoniumacetat und Essigsäure zugesetzt sind. Darauf löst man die Schwefelmetalle in Salzsäure und $KClO_3$, fällt aus der mit rauchender Salzsäure versetzten Lösung durch längeres Einleiten von H_2S nur das Arsen, erwärmt das Filtrat vom Schwefelarsen mit wenig Bromwasser und trennt Zinn und Antimon in der etwas verdünnten Lösung durch reines Eisen (siehe „Weißmetallanalyse“). Das Antimon wird schließlich als SbO_2 gewogen, das Arsen

als $Mg_2 As_2 O_7$ (siehe „Arsen"). In der Legierung enthaltener Phosphor wird in einer besonderen Probe (siehe unten „Phosphorbronze") bestimmt und die entsprechende Menge $P_2 O_5$ von der unreinen Zinnsäure event. in Abzug gebracht, obgleich die $P_2 O_5$ nicht quantitativ in die Zinnsäure geht. Man erhält ein genaueres Resultat, wenn man die schließlich aus dem Filtrate von dem durch Eisen gefällten Antimon erhaltene reine Zinnsäure wägt, als wenn man die Oxyde der Verunreinigungen von der gewogenen unreinen Zinnsäure in Abzug bringt, d. h. ihr Gewicht als Rest ermittelt.

Dieses umständliche und zeitraubende Verfahren wird natürlich nur ausgeübt, wenn eine genaue Analyse der betreffenden Bronze auszuführen ist. In diesem Falle prüft man die Legierung zuerst auf As und Sb, indem man ca. 1 g in 20 ccm reiner Salzsäure und wenig $K Cl O_3$ löst, die Lösung zu 50 ccm verdünnt und daraus in dem vereinfachten Marshschen Apparate mit reinem Zink (wie oben) Wasserstoff entwickelt u. s. w. Ergibt diese qualitative Prüfung das Vorhandensein von Arsen und Antimon, dann wird die unreine Zinnsäure aufgeschlossen u. s. w.

Phosphorbronze. Man verfährt wie bei der Analyse der gewöhnlichen Bronze und bestimmt den Phosphorgehalt (selten über 0,2 Proz.) in einer besonderen Einwage. Nach der Methode des Verf.[1]) werden 1 g feine Späne in einer tiefen, bedeckten Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser mit 7 ccm $H NO_3$ vom spez. Gew. 1,4 übergossen, die Schale nach 5 Minuten auf ein kochendes Wasserbad gestellt, nach 10 Minuten das Uhrglas abgenommen und die freie Säure verdampft. Zu dem Rückstande setzt man 10 ccm gewöhnliche Salzsäure, dampft nach dem Umrühren zur Trockne ab, löst den braunen Rückstand in 10 ccm schwacher $H NO_3$ unter Erwärmen auf, nimmt die Schale vom Wasserbade, gibt 50 ccm der nach Finkener bereiteten Molybdänsäurelösung und 15 g festes Ammoniumnitrat hinzu und rührt um, bis sich alles $NH_4 NO_3$ gelöst hat. Nach 12 Stunden wird filtriert und der gelbe Niederschlag (Ammoniumphosphormolybdat) nach dem unter „Phosphorkupfer" S. 234 beschriebenen Verfahren von Finkener weiter behandelt.

Kleine Mengen des gelben Salzes (aus Bronze mit höchstens 0,2 Proz. P) löst man auf dem Filter in verdünntem Ammoniak, wäscht das Filter mit wenig Wasser aus, verdampft die Lösung in einem tarierten Porzellantiegel (50 mm Durchmesser) auf dem Wasserbade bis zu 1—2 ccm Vol., setzt einen Tropfen Ammoniak hinzu, schwenkt um, bringt das gelbe Salz durch Zusatz von 1—2 ccm $H NO_3$ wieder zur

---

[1]) Kerl, Fortschr. in der metallurg. Probierkunst. Leipzig 1887, S. 92.

Abscheidung, dampft zur Trockne ab und verjagt das NH_4NO_3 über dem Finkener-Turm Fig. 75 (siehe „Phosphorkupfer").

Wenn die zu untersuchende Phosphorbronze Arsen enthält (was selten vorkommt, da zur Herstellung der Phosphorbronze besonders reines Handelskupfer verwendet wird), nimmt man den braunen Abdampfungsrückstand mit Salzsäure und Wasser auf, verdünnt zu 500 ccm, erwärmt, leitet längere Zeit H_2S ein, filtriert von dem voluminösen Niederschlage (Cu, Sn, ? Pb, As) ab, dampft das Filtrat vollständig ab, spült den Rückstand in eine kleinere Schale (10 cm Durchmesser), dampft mit 10 ccm HNO_3 ab und fällt dann die Phosphorsäure durch Molybdänsäurelösung wie oben.

Ebenso verfährt man bei der Phosphorbestimmung in Bronzen mit erheblichem Bleigehalte. Besonders in den Vereinigten Staaten wird eine Phosphor-Bleibronze vielfach als Lagermetall benutzt. Die Normalzusammensetzung der von der Pennsylvania-Eisenbahn viel verwendeten Legierung ist: 79,70 % Cu, 10,00 % Sn, 9,50 % Pb und 0,80 % P. — Verf. fand in „Kühnes Phosphor-Bleibronze": 78,01 % Cu, 10,36 % Sn, 10,45 % Pb, 0,09 % Fe, 0,26 % Ni und 0,57 % P, dieselbe ist demnach identisch mit der amerikanischen Legierung. Zahlreiche Analysenresultate finden sich in Muspratt, 4. Aufl., Bd. IV unter „Kupfer".

Siliciumbronze. Diese nur sehr wenig (unter 0,1 %) Silicium, häufig kleine Mengen Zinn und Zink enthaltende Legierung wird besonders zur Herstellung von Telegraphen- und Telephondrähten verwendet.

Man verfährt wie bei der Bronzeanalyse, zersetzt 1 g mit 10 ccm HNO_3 von 1,4 spez. Gew., setzt 100 ccm kochendes Wasser hinzu, kocht 5 Minuten und filtriert die (siliciumhaltige) Zinnsäure ab. Das Filter wird im Platintiegel verascht, die Zinnsäure stark geglüht, gewogen, 1 Tropfen H_2SO_4 und 2 ccm reine Flußsäure in den Tiegel gegeben, auf dem Wasserbade abgedampft, aus dem Rückstande die Schwefelsäure verjagt, dann stark geglüht und die reine Zinnsäure gewogen. Die in die Zinnsäure gegangene Kieselsäure ergibt sich aus der Differenz.

Das Filtrat von der Zinnsäure wird zur Abscheidung der gelösten Kieselsäure mit 3 ccm H_2SO_4 abgedampft und der Rückstand bis zum Auftreten von H_2SO_4-Dämpfen erhitzt. Man nimmt mit Wasser auf, filtriert die vielleicht durch eine Spur Bleisulfat verunreinigte Kieselsäure ab, wäscht mit Wasser aus, übergießt das Filter zuletzt mit einer verdünnten kochenden Lösung von Ammoniumacetat und versetzt das Abgelaufene mit einigen Tropfen einer Kaliumchromatlösung. Hierbei etwa ausfallendes Bleichromat wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 100° getrocknet. Das Filter mit der Kieselsäure wird verascht, die SiO_2 gewogen. $SiO_2 \times 0,4702 = Si$.

Aus dem schwefelsauren Filtrate von der Kieselsäure fällt man das Kupfer elektrolytisch, dampft dann die entkupferte Lösung ab, verjagt die Schwefelsäure und bestimmt in dem Rückstande Eisen und etwa vorhandenes Zink, wie unter „Bronzeanalyse" S. 238 u. 240 beschrieben.

Wenn es sich nur um die Siliciumbestimmung handelt, kann man die Lösung der Substanz in Königswasser nach dem Abdampfen noch zweimal mit je 15 ccm Salzsäure zur Trockne bringen, den Rückstand auf 120° erhitzen, nach dem Erkalten mit rauchender Salzsäure befeuchten, in Wasser lösen, abfiltrieren, die SiO_2 mit Wasser auswaschen etc. und nach dem Wägen (zur Prüfung auf Verunreinigungen) mit wenig Flußsäure und 1 Tropfen H_2SO_4 wie oben behandeln.

Zwei von Hampe analysierte Proben von Weillers Patent-Siliciumbronze hatten folgende Zusammensetzung:

	a) Telegraphendraht	b) Telephondraht
Kupfer	99,94%	97,12%
Zinn	0,03%	1,14%
Eisen	Spur	Spur
Zink	—	1,62%
Silicium	0,02%	0,05%

b) Messing und messingähnliche Legierungen (Messing, Gelbguß, Tombak, Rotguß, Aluminiummessing, Muntz-Metall, Eich-Metall, Sterro-Metall, Delta-Metall, Durana, unechtes Blattgold, Bronzepulver, Schlaglot oder Hartlot, Weißmessing und Knopfmetall etc. etc.).

Diese Legierungen enthalten Kupfer und Zink als Hauptbestandteile, als Nebenbestandteile entweder nur die Verunreinigungen des Kupfers und des Zinks, oder absichtliche Zusätze, namentlich von Zinn, Eisen, Mangan, Blei oder Aluminium.

Von zinnfreien Legierungen löst man 1 g in der bedeckten Porzellanschale in 10—15 ccm HNO_3 von 1,2 spez. Gew. auf dem kochenden Wasserbade, dampft nach Zusatz von 5 ccm 50proz. Schwefelsäure ab, nimmt mit 30 ccm Wasser auf, kühlt ab, sammelt das Bleisulfat auf einem kleinen Filter und fällt das Kupfer im großen Platintiegel elektrolytisch aus (siehe „elektrolytische Kupferfällung" S. 188 und „Bronzeanalyse" S. 238). Die entkupferte Lösung nebst den Spülwässern vom Ausspülen des Tiegels und Abspülen der Anode wird in einem großen Becherglase (500 ccm Inhalt) unter Abkühlung mit Wasser mit Ammoniak neutralisiert, ganz schwach schwefelsauer gemacht, zu 400 ccm verdünnt 2—3 Stunden lang H_2S eingeleitet und nach 12 Stunden das ZnS abfiltriert (siehe „Zink").

Das Filtrat von ZnS wird bis zu etwa 100 ccm. Vol. abgedampft, das Eisen darin durch einige Tropfen Bromwasser oxydiert, der Überschuß von Brom fortgekocht, die Lösung nach dem Erkalten neutralisiert, Eisen und Aluminium (Aluminiummessing) durch Zusatz von Ammoniumacetat und Kochen gefällt und aus dem Filtrate das Mangan durch Ammoniak und Schwefelammonium in bekannter Weise abgeschieden (siehe „Mangan").

Den Eisenoxyd-Tonerdeniederschlag trocknet man, verascht das Filter im Platintiegel, bringt die Substanz dazu, glüht schließlich stark bei Luftzutritt und wägt das Gemisch der Oxyde. (Ein nennenswerter Tonerdegehalt gibt sich an der hellroten Farbe der Oxyde zu erkennen). Nach dem Wägen werden die Oxyde durch Schmelzen mit dem sechsfachen Gewichte Kaliumbisulfat aufgeschlossen, die erkaltete Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst und Fe und Al in bekannter Weise durch Kalilauge geschieden.

Viel zweckmäßiger ist die Bestimmung der Tonerde in dem Gemische aus der Differenz, indem man den Aufschluß mit $KHSO_4$ in heißer, verdünnter H_2SO_4 im Tiegel auflöst, die Lösung in einen Erlenmeyerkolben spült, das Eisen durch amalgamiertes Zink reduziert und das Ferrosulfat mit einer gestellten Lösung von Kaliumpermanganat titriert ($Al_2O_3 \times 0{,}5303 = Al$).

Als Betriebsprobe für Messingwerke empfiehlt sich folgende: Auflösen und Abscheiden des Bleies wie oben, Ausfällen des Kupfers durch Elektrolyse und Übersättigung der entkupferten Lösung im Becherglase mit Ammoniak, wobei nur eine gelbliche Färbung von einer Spur Eisen, oder eine Ausfällung von (eventuell durch Titration zu bestimmendem) Eisenhydroxyd bei stärkerer Verunreinigung erfolgt. (Gewisse Messingsorten, z. B. Patronenmessing, müssen mit ganz bestimmten Metallgehalten geliefert werden und dürfen nur wenig Blei und Spuren von Eisen enthalten.) Noch schneller läßt sich die Abscheidung des Kupfers (z. B. aus $^1/_3$ des Filtrats vom $PbSO_4$) nach starkem Ansäuern mit H_2SO_4 durch Natriumthiosulfat bewirken (siehe S. 201); das CuS wird dann durch Rösten in CuO übergeführt. Auch die Abscheidung des Kupfers als Rhodanür (S. 202) u. s. w. genügt vollkommen für eine Betriebsprobe. Der Zinkgehalt ergibt sich aus der Differenz an 100%.

Zinnhaltige Legierungen (manches Patronenmessing, Rotguß, Bronzepulver, Schlaglot etc.) werden wie „Bronzen" analysiert. —

Sehr geringe Mengen von Antimon (aus dem Handelskupfer) verursachen Kaltbruch des Messings und machen die Legierung ungeeignet zum Auswalzen; aus diesem Grunde wird das sehr häufig antimonhaltige elektrolytische Handelskupfer sehr wenig von den Messing-Fabrikanten verwendet. Nach den sehr sorgfältigen Untersuchungen von

E. S. Sperry[1]) darf bestes Messing (für Kaltwalzen) nicht über 0,01 % Antimon enthalten. Ganz ähnlich schädlich wirkt Wismut; Arsen wirkt viel weniger ungünstig, es kommen dünne Messingbleche mit 0,1 % Arsen nicht selten vor.

c) Legierungen des Kupfers mit Gold und Silber.

Über die Bestimmung des Edelmetallgehaltes siehe „Gold“ (S. 159 ff.) und „Silber“ (S. 134 ff.).

1. Goldkupferlegierungen. Man löst die ausgeplattete Legierung in Königswasser, dampft ab, digeriert den Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure, verdünnt, filtriert das etwa abgeschiedene Chlorsilber nach einigen Stunden durch ein kleines Filter und fällt das Gold aus dem Filtrate durch Oxalsäure[2]), indem man die heiße, verdünnte Lösung mit einem Überschusse von reiner Oxalsäure versetzt, nach dem Entweichen der CO_2 in der Siedehitze allmählich mit reinem Ätzkali neutralisiert und die tiefblaue Lösung von Kupfer-Kaliumoxalat abfiltriert. Man erhält so das Gold frei von Kupferoxalat; das Kupfer fällt man durch Kochen der Lösung (Filtrat vom Gold) mit Kali- oder Natronlauge als Oxyd, wäscht dasselbe gut aus, trocknet, glüht und wägt es.

Will man etwa vorhandene Verunreinigungen in der Goldkupferlegierung bestimmen, dann fällt man aus dem verdünnten, mit HCl angesäuerten Filtrate vom Chlorsilber das Gold durch Einleiten von SO_2 und Erwärmen aus, kocht aus dem Filtrate vom Gold die SO_2 fort, oxydiert mit wenig HNO_3, dampft mit H_2SO_4 ab, filtriert etwa abgeschiedenes Bleisulfat ab, fällt das Kupfer elektrolytisch, prüft das Kupfer (nach den unter „Analyse von Handelskupfer“ angegebenen Methoden S. 227) auf einen Wismutgehalt und bestimmt das Wismut. Die entkupferte Lösung wird abgedampft, die Schwefelsäure verjagt und im Rückstande die meist vorhandene Spur Eisen, Nickel etc. bestimmt (siehe „Bronzeanalyse“).

2. Silberkupferlegierungen. (Münzlegierungen, Legierung für Silbergeräte; Ag-, Cu- und Zn-haltiges Silberlot und Bronzepulver; Cu-, Ag-, Zn-, Ni-Scheidemünzen etc.).

Die Legierung wird in HNO_3 gelöst, das Silber aus der stark verdünnten Lösung durch HCl gefällt, das Filtrat mit H_2SO_4 abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, von Bleisulfat abfiltriert, das Cu elektrolytisch gefällt (Cu-Niederschlag auf Bi zu prüfen) und in der entkupferten Lösung Zink, Nickel und Eisen nach bekannten Methoden bestimmt (siehe „Bronzeanalyse“ S. 237 ff.).

---

[1]) Transactions of the Americ. Inst. of. Min. Eng., Febr. 1898. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1898, S. 117.

[2]) Fresenius, Zsch. analyt. Chem. 9, 127.

8. Kupferlaugen
(Vitriollaugen, Chloridlaugen von Extraktionsprozessen).

Je nach dem anscheinenden Gehalte werden 10—50 ccm der Lauge mit überschüssiger H_2SO_4 abgedampft, etwa abgeschiedenes Bleisulfat auf einem Filter gesammelt, aus dem Filtrate das Kupfer durch reines Zink (siehe „schwedische Probe“ S. 185) gefällt und in der vom Fällkupfer dekantierten Flüssigkeit sofort das Eisen mit Kaliumpermanganat titriert (S. 33).

9. Verkupferungsbäder.

50 ccm werden zur Zerstörung der Cyanverbindungen unter einem Abzuge mit überschüssiger H_2SO_4 abgedampft und der Rückstand bis zum beginnenden Fortrauchen der H_2SO_4 erhitzt. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in Wasser und fällt das Kupfer elektrolytisch, oder nach der „schwedischen Probe“ S. 185 etc. In den meisten Fällen dürfte auch die Titration der mit Ammoniak übersättigten Lösung mit Cyankaliumlösung (siehe S. 206) genügen.

Blei.

Man bestimmte den Metallgehalt in Erzen und Hüttenprodukten (mit Ausnahme des Metalls selbst und des Hartbleies) im Hüttenbetriebe bisher fast ausschließlich nach schnell auszuführenden Methoden auf trockenem Wege[1]), obgleich die betreffenden Proben sehr ungenaue, um 1,5—5 Proz. zu niedrige Resultate ergeben.

Wegen dieses erheblichen Mangels der trockenen Proben sucht man schon seit längerer Zeit nach „schnellen“, analytischen Methoden; solche sind in den letzten Jahren entstanden, haben sich bewährt und schon vielfach Eingang in die Hüttenlaboratorien, ganz besonders aber in die Handelslaboratorien gefunden. So wird in dem sehr bedeutenden Erzhandel der Ver. Staaten z. B. das Ergebnis der „nassen Probe“ jetzt auch schon für Bleierze durchweg als Grundlage der Bewertung angenommen.

Gegenstand der Untersuchung sind: Erze, Hüttenprodukte (Bleistein, Bleispeise, Glätte, Abstrich, Gekrätz, Flugstaub, Schlacken, Werkblei, Weichblei oder Handelsblei, Hartblei oder Antimonblei), Bleilegierungen, Metallkrätzen etc.

---

[1]) Ausführliches über „Bleiproben“ findet sich in den Probierbüchern von Br. Kerl.

Die wichtigsten *Bleierze* sind:

Bleiglanz, PbS, mit 86,6 Proz. Blei; enthält stets Silber als isomorphes Ag_2S, und zwar Spuren bis über 1 Proz. Am häufigsten kommen Silbergehalte von einigen $^1/_{100}$ bis $^1/_{10}$ Prozenten vor.

Weißbleierz, $PbCO_3$, mit 77,6 Proz. Blei.

Vitriolbleierz oder Anglesit, $PbSO_4$, mit 68,3 Proz. Blei.

Grün- und Braunbleierz oder Pyromorphit, $3\,Pb_3P_2O_8 + PbCl_2$, mit 76,2 Proz. Blei.

Seltener sind:

Mimetesit ($3\,Pb_3As_2O_8 + PbCl_2$), Rotbleierz ($PbCrO_4$), Gelbbleierz ($PbMoO_4$), Vanadinbleierz ($3\,Pb_3V_2O_8 + PbCl_2$), Scheelbleierz ($PbWO_4$) etc. etc.

A. Trockene Bleiproben für Erze etc.

Sie bezwecken die Abscheidung des Metalls durch ein Schmelzen mit Reduktions- und Flußmitteln; geschwefelte Erze oder Hüttenprodukte werden (beim Verschmelzen in Tongefäßen) durch einen besonderen Zusatz von metallischem Eisen entschwefelt oder in eisernen Tiegeln verschmolzen. Wegen der Flüchtigkeit des Metalls in hoher Temperatur (die durch die Anwesenheit von Arsen, Antimon und Zink noch gesteigert wird), zum kleineren Teil auch durch Verschlackung, entstehen hierbei immer erhebliche Metallverluste. Aus unreinen, Sb, As, Cu, Zn, Bi etc. enthaltenden Erzen erhält man stets durch diese mehr oder weniger verunreinigtes Blei.

Den Edelmetallgehalt bestimmt man gewöhnlich durch besondere Proben (siehe „Silber“), vereinzelt wird er auch durch direktes Abtreiben der durch die „Probe im eisernen Tiegel“, besser der bei der „Pottaschenprobe“ erhaltenen Werkbleikönige ermittelt (siehe „Silber“, Kupellation, S. 125 ff.).

1. Die Niederschlagsprobe im eisernen Tiegel oder belgische Probe.

Diese beste aller trockenen Bleiproben eignet sich besonders für reiche, wenig verunreinigte Bleiglanze, gestattet eine größere Einwage als die sonstigen Proben und verläuft schnell, wodurch größere Bleiverluste vermieden werden. Im günstigsten Falle erhält man aus reinem Bleiglanz 85,25 Proz. statt 86,6 Proz.; der durchschnittliche Bleiverlust bei der Probe beträgt annähernd 2 Proz.

Ausführung. Man erhitzt den dickwandigen, eisernen Tiegel (etwa 12 cm hoch, 8 cm obere Weite) im „Windofen“ zur beginnenden

Rotglut, trägt das Erz und die Beschickung ein (z. B. 50 g Erz, 100 g schwarzer Fluß oder 100 g einer Mischung von 85 Tl. Pottasche und 15 Tl. Mehl, 5—10 g Borax und 10 g verknistertes Kochsalz, die hintereinander auf der Metallschaufel (Fig. 45 S. 123) liegen), bedeckt den Tiegel, bringt ihn in etwa 5 Minuten zur hellen Rotglut, in der dann die Beschickung innerhalb weiterer 10 Minuten zum ruhigen Fließen kommt. Dann nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, läßt ihn einige Minuten abkühlen und gießt den dünnflüssigen Inhalt in einen mit Graphit oder Rötel ausgestrichenen und angewärmten „Einguß" (Fig. 48 S. 124), der zur schnelleren Abkühlung einige cm tief in Wasser eingetaucht wird. Nach dem Erkalten trennt man die Schlacke von dem Bleikönige durch einige Hammerschläge, reinigt ihn durch Abspülen mit heißem Wasser und Abbürsten mit einer scharfen Bürste, bequemer durch Beizen mit verdünnter Schwefelsäure, trocknet und wägt ihn.

In dem Tiegel schmilzt man sofort nach dem Ausgießen der Probe etwa 20 g Fluß und 5 g Kochsalz ein, entleert diese Schmelze nach etwa 10 Minuten in einen Einguß und erhält gewöhnlich noch ein kleines Bleikügelchen; dann kann eine neue Probe ausgeführt werden.

(Diese Proben stehen fast auf allen Bleihütten in Anwendung; sie eignen sich auch zur Bestimmung des Bleigehaltes in den sehr ungleichmäßig beschaffenen Bleikrätzen, von denen größere Durchschnittsproben (nach dem Sieben) genommen werden müssen.)

Ein etwaiger Antimongehalt des Erzes geht bei der Probe nahezu quantitativ in den Bleikönig und kann darin bestimmt werden (siehe „Hartblei" S. 265); er wird von der Hütte als Blei bezahlt.

W. Witter[1]) (Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg) mischt 25 g Erz mit 30 g „Fluß" (72 Tl. Soda, 40 Tl. Borax, 9 Tl. Weinstein), gibt eine Decke von 15 g Fluß und trägt nach dem Einschmelzen nochmals 15 g Fluß ein, um an der Tiegelwandung haftende Bleipartikelchen niederzureißen. (Andere suchen dies durch die „Kochsalzdecke" zu erreichen.) Der erwähnte „Fluß" wird von den rheinischen Bleihütten benutzt.

J. Flath (Chem.-Ztg. 1900, S. 263) erhielt das beste Bleiausbringen beim Verschmelzen von 25 g Substanz (Bleiglanz in verschiedenen Korngrößen, Bleischlammschlich, Bleiglanz mit Schwefelkies, Pyromorphit, Weißbleierz, Flugstaub, Bleischlacke) mit 60 g einer Flußmischung aus 70 Proz. kalz. Soda, 28 Proz. kalz. Borax und 2 Proz. Weinstein, sowohl bei basischer, als auch bei saurer Gangart der Erze. Die größte Abweichung gegenüber der Bleibestimmung auf nassem Wege betrug 1,5 Proz. Verlust. Für Bleischlacken (S. 252) ist das Verfahren nicht zu empfehlen.

---

[1]) Freundliche Privatmitteilung.

2. Sonstige Proben für geschwefelte Erze.

Kleinere Einwagen (1 Probierzentner = 5 g bezw. 3,75 g) von Erzen mit mehr Gangart und wenig fremden Schwefelmetallen werden vielfach in tönernen Probiergefäßen (Tuten und Bleischerben) mit Pottasche und Mehl, Borax und Zusatz von metallischem Eisen (15 mm langes Stück Telegraphendraht) geschmolzen (deutsche Probe), die Probiergefäße nach dem Erkalten zerschlagen, das Blei vom überschüssigen Eisen getrennt, abgebürstet und gewogen. Nach dem sehr praktischen amerikanischen Verfahren stellt man während des Schmelzens einen oder mehrere starke Eisennägel in die betreffenden Scherben und zieht sie nach dem Herausnehmen der Scherben aus der Muffel vorsichtig heraus. Die Dauer der Probe ist etwa 1 Stunde.

Die Ilsemannsche oder Oberharzer Pottaschenprobe besteht in einem Verschmelzen des nur mit Pottasche gemischten Erzes unter einer Kochsalzdecke im kleinen Bleischerben; sie muß im Muffelofen ausgeführt werden, ist in der Art der Ausführung sehr von der Erzbeschaffenheit abhängig und gibt sehr schwankende Resultate. Der Silbergehalt des Erzes geht hierbei vollständig in den Bleikönig ein.

Die Schwefelsäureprobe (bestehend in der Darstellung möglichst reinen Bleisulfats auf nassem Wege und Verschmelzen desselben mit Pottasche, Mehl und Eisen) eignet sich besonders für durch fremde Schwefelmetalle etc. stark verunreinigte Erze.

3. Proben für oxydische Erze und Hüttenprodukte.

Diese Materialien werden in Tuten oder Scherben mit Fluß- und Reduktionsmitteln verschmolzen (z. B. Weißbleierz und Glätte); ein etwaiger Schwefelgehalt (Vitriolbleierz, Abstrich, Flugstaub) erfordert Zusatz von Eisen, ein hoher Gehalt an „Erden“ (z. B. Mergel im „Herd“) reichlichen Boraxzusatz. Schlacken und arme Abgänge werden in größerer Einwage in Tiegeln reduzierend-solvierend verschmolzen und dabei, als Ansammlungsmittel für das Blei häufig fein verteiltes Silber in abgewogener Menge zugesetzt. Die Resultate der trockenen Schlackenproben sind sehr ungenau.

B. Nasse Bleiproben für Erze etc.

Als „schnelle Methoden“ sind die gewichtsanalytischen von Rössler und von Schulz und Low, die elektrolytische Methode und die Titrationsmethoden zu bezeichnen.

1. Gewichtsanalytische Methoden.

a) Bestimmung des Bleies als Sulfat.

Von antimonfreien Erzen (Bleiglanz mit Blende, Schwefelkies, Arsenkies, Kupferkies etc. und Gangart) wird 1 g sehr feines Pulver in einem Erlenmeyerkolben mit 10 ccm HNO_3 von 1,4 spez. Gew. übergossen, der Kolben umgeschwenkt und schräg auf das heiße Sandbad gelegt. Wenn die Oxydation beendigt ist (nach $^1/_2$ Stunde etwa), gibt man 10 ccm 50-proz. H_2SO_4 in den Kolben, schwenkt um und kocht auf dem Sande bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen ein. Den erkalteten Rückstand übergießt man mit 30 ccm Wasser, erwärmt damit $^1/_4$ Stunde im kochenden Wasserbade (oder auf dem Sandbade), kühlt den Kolben ab, entfernt die Fe, Cu, Zn etc. enthaltende Lösung durch Dekantieren durch ein Filter, wäscht das unreine Bleisulfat im Kolben einmal durch Dekantieren mit schwach schwefelsaurem Wasser (0,5 ccm H_2SO_4 in 100 ccm Wasser) und zweimal mit reinem Wasser aus, bringt 20 ccm konzentrierter Ammoniumacetatlösung (durch Neutralisieren des gew. Ammoniaks mit 50-proz. Essigsäure hergestellt), einige Tropfen Ammoniak und 20 ccm Wasser in den Kolben und erhitzt damit zum Sieden, um das Bleisulfat vollständig aufzulösen. Man filtriert dann die heiße Lösung durch das beim Dekantieren benutzte Filter in ein Becherglas, wäscht den Kolben und das Filter dreimal mit heißem Wasser, dem etwas Ammoniumacetat zugesetzt worden ist, aus und fällt das Blei in der abgekühlten Lösung (ca. 200 ccm) durch Zusatz von 10 ccm H_2SO_4 wieder als Sulfat.

Den schweren Niederschlag filtriert man nach 1—2 Stunden ab, wäscht ihn dreimal mit reinem Wasser[1]) und einmal mit starkem Alkohol aus, trocknet das Filter im Luftbade, bringt das Sulfat möglichst vollständig herunter auf Glanzpapier, verascht das Filter bei niedriger Temperatur im tarierten Porzellantiegel, bringt die Substanz dazu und erhitzt allmählich bis zum Glühen.

$$PbSO_4 \times 0{,}6829 = Pb.$$

(Wenn sich beim Veraschen des Filters Bleikügelchen gebildet haben, setzt man einige Tropfen schwache HNO_3 hinzu, erwärmt zur Auflösung des Bleies auf dem Wasserbade, setzt einen kleinen Tropfen H_2SO_4 hinzu, dampft ab, verjagt die Schwefelsäure über dem Finkener-Turm S. 235 und bringt dann erst die Hauptmenge des getrockneten Bleisulfats in den Tiegel.)

---

[1]) Die geringe Löslichkeit des Bleisulfats in reinem Wasser kommt hier nicht in Betracht.

Von bleiarmen Erzen, Bleisteinen etc. werden bis zu 5 g eingewogen.

Wenn das Erz viel kalkige Gangart enthält, kann sich beim Abkühlen der mit H_2SO_4 versetzten Acetatlösung über dem dichten Bleisulfat ein lockerer Niederschlag von Gips, aus sehr feinen und verfilzten Nadeln bestehend, bilden. In diesem Falle gießt man die klare Lösung möglichst vollständig von dem Niederschlage ab, gibt 200 ccm Wasser und einige Tropfen H_2SO_4 in das Becherglas, erwärmt es eine Stunde lang im kochenden Wasserbade, rührt häufig um, kühlt darauf vollständig ab, sammelt das reine Bleisulfat auf einem Filter u. s. w. wie oben.

Ein kalkiges Erz mit sehr geringem Bleigehalte löst man zweckmäßiger in Salzsäure, filtriert die mit kochendem Wasser (des schwerlöslichen $PbCl_2$ wegen) verdünnte Lösung in ein Becherglas, fällt das Blei, in Lösung gegangenes Cu etc. durch Einleiten von H_2S, filtriert und behandelt das vom Filter gespritzte, unreine PbS mit HNO_3 und H_2SO_4 wie oben.

Antimonhaltiger Bleiglanz wird mit starker Salpetersäure (10 ccm vom spez. Gew. 1,4) unter Zusatz von 2 g Weinsäure zersetzt, 50 ccm Wasser in den Kolben gegeben, erwärmt, nach 10 Minuten abgekühlt und das Blei durch 10 ccm dest. H_2SO_4 ausgefällt, wobei eine kleine Menge, etwa 2 mg, in Lösung bleibt. Nach einer Stunde wird dekantiert, das Sulfat ausgewaschen, in Ammoniumacetat gelöst u. s. w. wie oben. A. H. Low (Denver) behandelt antimonhaltigen und wismuthaltigen Bleiglanz mit starker HNO_3, kocht mit H_2SO_4 ein, nimmt mit Wasser auf, dekantiert die stark sckwefelsaure Lösung ab und bringt das Antimon aus dem rohen Bleisulfat dadurch in Lösung, daß er es mit einer Lösung von 2 g Seignettesalz (weinsaurem Kalinatron) in 50 ccm Wasser und Zusatz von 1 ccm H_2SO_4 auskocht.

Antimonreiche Erze (z. B. Bournonit, $CuPb . SbS_3$) und Hüttenprodukte (Bleispeisen) schließt man am besten durch Schmelzen mit Soda und Schwefel (oder entwässertem Natriumthiosulfat) auf, laugt mit heißem Wasser aus, sammelt das Unlösliche (PbS, CuS, FeS etc.) auf einem Filter, wäscht es aus, spritzt es vom Filter in eine Schale und behandelt es mit HNO_3 und darauf folgendem Zusatze von H_2SO_4 wie oben. Aus der Lösung der Sulfosalze kann man Sb und As bestimmen (siehe diese).

In dem ersten Filtrate vom Bleisulfat (siehe oben) kann natürlich der Gehalt an Kupfer, Zink, Eisen etc. bestimmt werden, indem man zunächst das Kupfer (mit Bi, As, Sb etc.) durch H_2S fällt. — Das ausgewaschene Bleisulfat kann durch Kochen mit Sodalösung oder durch

Digerieren mit einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumkarbonat schnell und vollständig in Bleikarbonat übergeführt werden, das mit heißem Wasser auszuwaschen ist. Löst man dieses darauf in heißer und verdünnter Salpetersäure, filtriert von der Gangart ab in eine Classensche Schale und setzt der Lösung noch so viel Salpetersäure zu, daß sie 15—20 Volumproz. HNO_3 von 1,38 spez. Gew. enthält, so ist sie vorzüglich zur elektrolytischen Abscheidung des Bleies als $Pb O_2$ (siehe unten) geeignet.

b) Bestimmung des Bleies als Metall oder als Legierung mit Wood-Metall.

1. Verfahren von v. Schulz und Low (Engin. a. Min. Journ. 1892, **53**, No. 25. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1892, S. 473). Das durch Auskochen mit schwach schwefelsaurer Seignettesalzlösung gereinigte Bleisulfat aus 1 g Erz (siehe oben) wird nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Filter durch siedend gesättigte Salmiaklösung aufgelöst, das Filtrat in einem Kolben, zur Abscheidung des Bleies als Metall, 5 Minuten lang nach Zusatz von 3 Stücken Aluminiumblech (1,5 mm stark, 35 mm lang, 15 mm breit) gekocht, der Kolben mit kaltem Wasser gefüllt, sein Inhalt in eine Porzellankasserolle entleert, das am Aluminium haftende Blei unter Wasser abgeschabt, dekantiert, das Blei in eine kleine Porzellanschale gespült, nach dem Abgießen des Wassers mit einem Achatpistill stark zusammengedrückt, noch mehrmals mit destilliertem Wasser und einmal mit absolutem Alkohol abgespült, schnell im Luftbade getrocknet und gewogen. Dauer der ganzen Probe, mit der Zersetzung des Erzes beginnend, 40 Minuten. Aus reinem Bleiglanz (mit 86,6 Proz. Pb) werden nach dieser Probe 86,4 Proz. erhalten.

2. Verfahren von C. Rössler (Zsch. analyt. Chem. **24**, S. 1). Die Methode beruht auf der Ausfällung des Bleies als Metallschwamm aus einer möglichst reinen (von Cu und Sb freien) Lösung von Chlorblei durch reines, metallisches Zink in Granalienform und der Ansammlung des ausgewaschenen Bleies in unter heißem Wasser geschmolzenem, vorher gewogenem Wood-Metall. Aus Cu- und Sb-haltigen Erzen stellt man sich (nach den oben besprochenen Methoden) möglichst reines Bleisulfat her, das dann nach dem Übergießen mit verdünnter Salzsäure durch Zink ebenso schnell reduziert wird wie Chlorblei. — Das zu den Proben nötige Wood-Metall (Schmelzpunkt ca. 70° C.) stellt man sich durch Zusammenschmelzen von 20 Tl. reinstem Wismut, 10 Tl. Blei, 5 Tl. Zinn und 5 Tl. Kadmium in einer kleinen Porzellankasserolle, mit Zusatz eines Stückchens Paraffin her, deckt mit einem Eisenschälchen zu, wenn das Paraffin zu brennen anfängt, läßt nach dem

Einschmelzen abkühlen, rührt dann mit zusammengefaltetem Fließpapier gut um und gießt das flüssige Metall sofort in eine eiserne Höllensteinform. Von den so erhaltenen Stangen schlägt man mit dem scharfen Meißel Stücke im annähernden Gewichte von 2 g ab.

Reines, bleifreies Zink wird entweder in Granalien oder als dünnes Blech verwendet. Letzteres stellt man sich her, indem man 50 bis 100 g Zink in einem Tontiegel oder Porzellantiegel über einem Dreibrenner einschmilzt, durch Einwerfen eines Stückchens Salmiak das Oxydhäutchen beseitigt und das Metall im dünnen Strahl aus 10 bis 20 cm Höhe auf eine Steinplatte oder blanke Eisenplatte fließen läßt. Nach dem Erkalten schneidet man davon Streifen.

Ausführung. 0,5—1 g des sehr fein geriebenen Erzes (Bleiglanz, Weißbleierz, auch Glätte) wird in einem großen Reagensglase (180 mm lang 30 mm weit) mit 20—30 ccm gewöhnlicher, 25-proz. Salzsäure übergossen, das Rohr schräg auf das geheizte Sandbad gelegt und bis zur vollständigen Zersetzung des Erzes erhitzt. Dann verdünnt man mit 20—30 ccm Wasser, läßt 1—1,5 g Zink in das schräg gehaltene Rohr gleiten, setzt ein leichtes, vor der Lampe geblasenes Trichterchen mit kurzem weiten Rohr auf und stellt die Röhren in ein etwa 70° heißes Wasserbad. Die Bleiabscheidung geht sehr schnell vor sich, gelegentlich heben die eingeschlossenen Wasserstoffbläschen den Bleischwamm nebst dem Zink in die Höhe. Man sucht durch Stoßen mit einem langen, dünnen Glasstabe das Blei von dem Zinkreste zu trennen, drückt das Blei gegen die Glaswandung und bringt es dadurch zum Untersinken. Wenn die Wasserstoffentwickelung fast aufgehört hat, prüft man die Lösung dadurch auf Blei, daß man ein ca. 6 qmm großes Stückchen Magnesiumband einwirft. Wenn sich dasselbe ohne Hinterlassung eines Bleibällchens auflöst, ist die Ausfällung beendet, andernfalls setzt man einige dcg Zink und noch etwas Salzsäure zu, erhitzt weiter und prüft nochmals mit Magnesium. Man erwärmt dann bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung, gießt die saure Zinklösung in ein Becherglas ab, dekantiert sofort dreimal mit je 30 ccm ausgekochtem, heißem Wasser übergießt den Schwamm nochmals mit heißem Wasser, läßt das abgewogene Stück Wood-Metall hineingleiten, stellt das Glasrohr einige Minuten in kochendes Wasser und schwenkt um, wobei dann eine noch unter 100° C. schmelzende Legierung von Wood-Metall + Blei entsteht. Durch Eintauchen in kaltes Wasser bringt man die Legierung zum Erstarren, schüttet aus, trocknet das Metall und wägt es. Seine Gewichtszunahme ist das Blei aus der Probe. Da die Körnchen manchmal etwas Wasser einschließen, empfiehlt R., sie auf einer Porzellanplatte mit Vertiefungen kurze Zeit im Luftbade auf ca. 100° zu erhitzen und sie dann erst zu wägen.

Diese rasch verlaufende Probe eignet sich besonders für reine Bleiglanze (oder blendehaltige Bleiglanze) mit kalkiger Gangart, die sich vollkommen in Salzsäure lösen. Bei der Auflösung zurückbleibende feste Körper (Gangart, Schwefelkies etc.) geraten hinterher in den Bleischwamm und zum Teil auch in die Legierung. Man kann die Lösung von diesen festen Körpern durch Filtrieren (kleines Asbestfilter) trennen, bekommt dann aber wegen der Schwerlöslichkeit des $PbCl_2$ mehr Flüssigkeit, als erwünscht. Ist Kupferkies zugegen, dann behandelt man das Erz besser mit Salpetersäure und Schwefelsäure und reduziert das mit verdünnter Salzsäure übergossene Bleisulfat. Ein Antimongehalt kann dadurch entfernt werden, daß man die Bleilösung zur Trockne dampft und den Rückstand zur Verflüchtigung des $SbCl_3$ auf 250° C. erhitzt.

c) Elektrolytische Abscheidung des Bleies als Superoxyd[1]).

Der um die Einführung der Elektrolyse in die Laboratorien verdiente C. Luckow fand schon 1865, daß Blei sich aus Lösungen mit viel freier Salpetersäure quantitativ als wasserhaltiges PbO_2 abscheiden läßt. Diese jetzt sehr verbreitete[2]) Methode gestattet eine Trennung des Bleies von Cu, Au, Hg, Sb, Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Mn, Al; Silber und Wismut gehen zum Teil als Superoxyde in das PbO_2. (Über Apparate zur Elektrolyse siehe „Kupfer" S. 189 ff.)

Ausführungsbedingungen: Die betr. Lösung muß frei sein von Chlorverbindungen und darf nur wenig Schwefelsäure enthalten, weil diese sonst zum Teil in das PbO_2 eingeht. Nach Classens Vorschlag benutzt man zweckmäßig durch das Sandstrahlgebläse innen „mattierte" Platinschalen, auf deren Wandung sich bis zu 4 g PbO_2 festhaftend niederschlagen lassen; in glatten Schalen blättert der Niederschlag leicht los.

Für die (langsame) Ausfällung bei gewöhnlicher Temperatur und geringer Stromdichte (0,05 Ampère für 100 qcm) muß die Flüssigkeit ca. 10 Vol.-Proz. Salpetersäure (von 1,38 spez. Gew.) enthalten, weil sonst Abscheidung von metallischem Blei an der Kathode (Platinscheibe) stattfindet; für $ND_{100} = 0{,}5$ Ampère erhöht sich der Salpetersäuregehalt sogar auf 20 Vol.-Proz.

---

[1]) Siehe: Classen, Analyse d. Elektrolyse, IV. Aufl., S. 178 u. f. — B. Neumann, Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie. Halle a. S., W. Knapp, 1896.

[2]) H. Nissenson und C. Rüst (Zschr. analyt. Chem. 1893, S. 431) haben schon 1893 im Laboratorium der „Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen" täglich 32 elektrolytische Bleibestimmungen mit Benutzung von 8 Classenschen Schalen ausgeführt. Stromquelle: Akkumulatoren.

Die in der Praxis bevorzugte schnelle Ausfällung kann bei gewöhnlicher Temperatur mit Stromstärken von 1—2 Ampère und 2,3—2,7 Volt Spannung in der Lösung mit 20 Vol.-Proz. Salpetersäure (1,38 spez. Gew.) bewirkt werden; bei erhöhter Temperatur, nicht über 60—70° C. genügt ein Salpetersäuregehalt von 10 Vol.-Proz. Wenn nach Zusatz von 20 ccm Wasser die neu benetzte Elektrodenfläche nicht mehr durch Abscheidung von PbO_2 in $1/4$ oder $1/2$ Stunde geschwärzt wird, ist die Fällung beendet. Man unterbricht dann den Strom, entleert den Inhalt der Schale, spült sie dreimal mit kochendem Wasser und einmal mit absolutem Alkohol aus, trocknet sie eine halbe Stunde im Luftbade bei 200° und wägt sie nach $1/2$ Stunde. Das Bleisuperoxyd wird dann durch heiße, stark verdünnte Salpetersäure unter Zusatz kleiner Mengen von Oxalsäure schnell gelöst.

Beispiele. Bleibestimmung im Bleiglanz nach Medicus (Berl. Ber. 1892, 2490). 0,5 g fein gepulverte Substanz wird mit konzentrierter Salzsäure zersetzt, die Lösung mit Kalilauge (1 : 3) im Überschuß versetzt, wenn Antimon zugegen, 1—2 g Weinsäure zugesetzt, einige Minuten auf 100° erhitzt, in die abgekühlte alkalische Bleilösung nach dem Verdünnen mit Wasser Kohlendioxyd zur Ausfällung des Bleies (etwa $1\,1/2$ Std.) eingeleitet, das Bleikarbonat bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit heißem Wasser ausgewaschen, der Niederschlag auf dem Filter in verdünnter Salpetersäure (1 : 7) gelöst und die Lösung entweder bei gewöhnlicher Temperatur (12 Stunden) oder bei 60—70° C. (2 Stunden) mit einem Strome von 0,1 Ampère elektrolysiert. Die Prüfung auf etwaigen Bleigehalt der Lösung, das Auswaschen u. s. w. vollzieht sich wie oben.

H. Nissenson und B. Neumann (Chem.-Ztg. 1895, 1143) lösen 0,5 g (Cu- und Sb-haltigen) Bleiglanz in 30 ccm HNO_3 (von 1,4 spez. Gew.), kochen auf, verdünnen mit Wasser, filtrieren in eine Classensche Schale und elektrolysieren heiß mit einem Strome von 2,5 Volt Spannung und 1 Ampère Dichte für 100 qcm benetzte Fläche. Dauer 1 Stunde. (Hierbei dürften doch wohl mehr als „Spuren" von Blei in Lösung bleiben; zweifellos ist diese „schnelle Bestimmung" trotzdem viel genauer als die trockene Probe.)

Anmerkungen. Die Erwärmung der Schale (auf 50—60°) geschieht nach A. Kreichgauer am besten mit einem Mikrobrenner, die Wärmeverteilung durch ein unter der Schale angebrachtes Stück Asbestpapier. Es schadet nicht, wenn sich PbO_2 beim Auswaschen der Schale loslöst; man gießt dann vorsichtig ab. Das Trocknen muß bei 200° C. ausgeführt werden, weil sonst ein geringer Wassergehalt im PbO_2 bleibt. Richtig ausgeführt, gibt die Methode sehr genaue Resultate.

2. Maßanalytische Methoden.

a) Molybdatmethode von Alexander[1]).

Diese Methode beruht auf der Fällung des Bleies aus heißer Acetatlösung durch Ammoniummolybdat, wobei in Essigsäure unlösliches Bleimolybdat entsteht, und Erkennung eines Überschusses von Ammoniummolybdat an der durch eine „Tüpfelprobe" mit frisch bereiteter Tanninlösung auftretenden Gelbfärbung. Die Ammoniummolybdatlösung wird durch Auflösen von 9 g des käuflichen Salzes in Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak und Auffüllen zu 1 Liter, hergestellt. Zur Titerstellung werden 300 mg Bleisulfat in einer hinreichenden Menge von etwas verdünnter Ammoniumacetatlösung durch Erwärmen gelöst, mit Essigsäure angesäuert, zu 250 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und aus der Bürette so lange Ammoniummolybdatlösung zugelassen, bis alles Blei als schweres, weißes Molybdat ausgefällt ist. Von der Tanninlösung (1 Tl. in 300 Tl. Wasser) hat man in die Vertiefungen einer Porzellanplatte Tropfen gebracht und setzt zu diesen von Zeit zu Zeit Tropfen aus der im Becherglase titrierten Lösung, bis Gelbfärbung eintritt. (300 mg $Pb\,SO_4$ enthalten 204,87 mg Pb.)

Ausführung: In Brokenhill wird 1 g Erz im Erlenmeyer-Kolben mit 15 ccm starker Salpetersäure zersetzt, 10 ccm Schwefelsäure zugesetzt und eingekocht, bis reichlich $H_2\,SO_4$-Dämpfe entweichen. Nach dem Erkalten wird mit Wasser erwärmt, abgekühlt, durch Dekantieren mit schwach schwefelsaurem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen, das Filter in den Kolben gebracht, 25 ccm konzentrierter Ammoniumacetatlösung zugesetzt, erhitzt, mit 100 ccm heißem Wasser verdünnt und bis zur vollständigen Auflösung des Bleisulfats gekocht. Darauf wird die Lösung mit kochendem Wasser zu etwa 250 ccm verdünnt und wie oben (bei der Titerstellung) titriert. Von Erzen über 30 Proz. wird 0,5 g eingewogen. Die erforderliche Zeit ist eine Stunde.

Kreupa[2]) und W. Witter[3]) haben dies Verfahren geprüft und sehr zufriedenstellende Resultate erhalten.

b) Beebes Ferrocyankaliummethode[4]).

Eine von Alkalisalzen freie, essigsaure Bleiacetatlösung wird mit 1-proz. Ferrocyankaliumlösung bei gewöhnlicher Temperatur titriert, bis ein herausgenommener Tropfen mit konzentrierter, schwach essigsaurer

---

[1]) Engin. a. Mining Journ. 55, No. 13. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1893, S. 201.
[2]) Österr. Zsch. f. Berg- u. Hüttenwesen 1894, No. 17.
[3]) Freundliche Privatmitteilung.
[4]) Chem. News 78, 18. — Zsch. anal. Ch. 1897, 58.

Uranacetatlösung auf der Porzellanplatte Braunfärbung gibt. Man stell die Ferrocyankaliumlösung auf eine Bleiacetatlösung von bekannte (gewichtsanalytisch bestimmtem) Bleigehalte.

Ausführung: Das wie oben (S. 253 u. f.) aus dem Erz gewonne unreine Bleisulfat wird zunächst nach dem Verfahren von A. H. Lo (S. 255) zur Beseitigung von Bi und Sb mit schwach schwefelsaur Seignettesalzlösung ausgekocht, ausgewaschen, durch Digerieren m Ammoniumkarbonatlösung in Bleikarbonat umgewandelt, dies mit heiß Wasser gut ausgewaschen, in heißer, verdünnter Essigsäure unter V meidung des Verspritzens im Becherglase gelöst und die abgeküh Lösung mit Ferrocyankaliumlösung titriert.

Nach Low stört ein höherer Kalkgehalt (bis zu 30 Proz. Ca nicht erheblich, wenn man alles $CaSO_4$ in $CaCO_3$ überführt; ander falls fällt nach dem Lösen der Karbonate in Essigsäure Blei als S fat aus.

c) Die Chromatmethode.

C. und J. J. Beringer[1]) haben das Verfahren von Diehl der abgeändert, daß sie die fast zum Sieden erhitzte, verdünnte Lösung v Bleisulfat in einer Auflösung von Natriumacetat mit einem möglic geringen Überschusse von neutralem Kaliumchromat fällen (Tüpfelpr mit neutraler Silbernitratlösung), nach dem Abkühlen zu 200 ccm v dünnen und in 50 ccm des Filtrats vom Bleichromat den Überschuß v Kaliumchromat (nach Zusatz von Essigsäure) durch Vergleichung m angesäuerten Kaliumchromatlösungen von bekanntem Gehalt kolorimetri ermitteln (siehe Heines kolorimetrische Kupferprobe S. 212).

C. Analyse von Handelsblei (Weichblei, raffiniertem Bl

nach Fresenius[2]) mit Abänderungen von Fernandez-Krug und Hampe[3]).

(Raffiniertes Blei enthält 99,96—99,99 Proz. Blei und minimale Mengen vo Ag, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Fe, Ni, Co, Zn, Mn.)

Metallisch blanke Aushiebe (von möglichst vielen Barren ei Lieferung) oder blank geschabte Stücke werden kurze Zeit mit v dünnter Salzsäure erwärmt, mit heißem Wasser abgespült und sch

[1]) Text-Book of Assaying by C. and J. J. Beringer, London. Ch Griffin & Co, 1889, S. 174 u. f.

[2]) Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 476 u. f.

[3]) Freundliche Privatmitteilungen der Herren Dr. Fernandez-Krug Dr. Hampe zu Berlin.

getrocknet. Man wägt 200 g genau ab und löst unter mäßigem Erwärmen in 500 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und Zusatz von 500 ccm Wasser in einem etwa 1,5 l fassenden, bedeckten Becherglase auf und läßt die Lösung 12 Stunden stehen.

Reinere Weichbleisorten geben eine vollkommen klar bleibende Lösung; ein beim Auflösen oder nach dem Stehen der Lösung gebildeter Niederschlag von Bleiantimonat etc. wird abfiltriert. Seine Weiterbehandlung siehe unten.

Nach Fernandez-Krug und Hampe wird die klare bezw. geklärte Lösung im Becherglase mit 62—63 ccm reiner Schwefelsäure versetzt und gut umgerührt. Nach dem Erkalten hebert man die klare Lösung in ein großes Becherglas ab, gießt etwa 200 ccm mit Salpetersäure angesäuertes Wasser zu dem Bleisulfat, rührt mit einem dicken Glasstabe gut um, läßt absetzen, dekantiert, wiederholt dies noch 2—3 mal mit je 200 ccm angesäuertem Wasser und entzieht so dem Niederschlage die letzten Spuren der Lösung der fremden Metalle.

Die mit den Waschwässern vereinigte, abgeheberte Lösung ($1^1/_2$ bis 2 l) wird nicht eingedampft (Fresenius-Verfahren), sondern im Becherglase mit Ammoniak übersättigt, mit 25—50 ccm Schwefelammonium versetzt und 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der Niederschlag, der außer den Schwefelverbindungen der fremden Metalle erhebliche Mengen von PbS enthält, wird abfiltriert, in einen geräumigen Porzellantiegel gespritzt und getrocknet. Inzwischen hat man den Rückstand von der Auflösung der 200 g Blei (siehe oben) auf dem Filter in Salzsäure gelöst, der Lösung etwas Weinsäure und Wasser zugesetzt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, abfiltriert und spritzt jetzt den Sb- und Pb-haltigen Niederschlag ebenfalls in den Porzelantiegel, trocknet wieder und schmilzt mit dem 6-fachen Gewichte der bekannten Mischung gleicher Teile Soda und Schwefel.

Das Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlage wird mit der Lösung der Schmelze in heißem Wasser vereinigt, mit Essigsäure angesäuert, wodurch die Sulfide von As und Sb mit viel S ausgefällt werden, und 3—4 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Darauf wird der Niederschlag abfiltriert, mit stark verdünntem und mit wenig Essigsäure angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, getrocknet, der freie Schwefel mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, die Schwefelverbindungen in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, vom ungelösten Schwefel abfiltriert (ganz kleines Filter! Auswaschen mit der Pipette), das Filtrat mit 0,5 g Weinsäure versetzt, mit Ammoniak neutralisiert und die etwa 20 ccm betragende Flüssigkeit schließlich mit 10 ccm starkem Ammoniak (0,91 spez. Gew.) und 1—2 ccm Magnesia-Mischung (nicht mit Alkohol) versetzt. Nach 24 Stunden filtriert man das Magnesium-Ammonium-

Arsenat durch ein kleines Filter ab, wäscht mit verdünntem Ammoniak (1 Vol. von 0,91 spez. Gew. + 2 Vol. Wasser) aus, setzt Schwefelammonium hinzu, erwärmt, fällt das Antimonsulfid durch Übersättigen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure aus, bringt es auf ein kleines Filter, löst es in erwärmtem Schwefelammonium, dampft die Lösung in einem tarierten Porzellantiegel ab, oxydiert den Rückstand mit starker Salpetersäure (Uhrglas auflegen!), dampft ab, verjagt die Schwefelsäure über dem Finkener-Turme (S. 235), glüht den Rückstand stark und wägt ihn als $Sb\,O_2$. $Sb\,O_2 \times 0{,}7898 = Sb$.

Der vorher erhaltene Niederschlag von $Mg\,NH_4$-Arsenat wird in Pyroarsenat übergeführt (siehe „Arsen-Bestimmung im Handelskupfer", S. 226) und als solches gewogen. $Mg_2\,As_2\,O_7 \times 0{,}4828 = As$.

In dem Rückstande vom Schmelzen des $(NH_4)_2\,S$-Niederschlages mit Soda und Schwefel und Auslaugen mit Wasser sind enthalten: Pb, Cu, Ag, Bi, Cd, Zn, Fe, Ni, Co und Mn als Schwefelmetalle. Man oxydiert ihn durch Erhitzen mit schwacher Salpetersäure (1 Vol. $H\,NO_3$ von 1,2 spez. Gew. 2 Vol. $H_2\,O$), indem man das Filterchen in einer Porzellanschale ausbreitet, mit der Säure übergießt und ein Uhrglas auflegt. Dann filtriert man, wäscht aus, setzt zur Abscheidung des Bleies etwas Schwefelsäure zu der Lösung, dampft ab, nimmt mit wenig Wasser auf und filtriert das Bleisulfat ab. (Es muß ein erheblicher Überschuß von Schwefelsäure genommen werden, weil sonst leicht etwas Wismut beim Bleisulfat bleibt; nach neueren Analysen kommen Weichbleisorten mit beträchtlichem Wismutgehalte im Handel vor.)

Das Filtrat vom $Pb\,SO_4$ wird mit gesättigtem $H_2\,S$-Wasser versetzt, eventuell auch Schwefelwasserstoff eingeleitet und einige Zeit mäßig erwärmt; Cu, Bi, Ag, Cd fallen aus, werden auf einem kleinen Filter gesammelt, das Fe, Zn, Ni etc. enthaltende Filtrat hiervon wird vorläufig bei Seite gestellt.

Man oxydiert den Niederschlag wie vorhin mit verdünnter Salpetersäure, treibt die Salpetersäure durch Eindampfen mit einigen Tropfen Schwefelsäure aus, nimmt mit wenig Wasser auf, neutralisiert annähernd mit reinem Natron (aus Natrium hergestellt), setzt dann kohlensaures Natron und etwas reines Cyankalium hinzu und erwärmt mäßig. Entsteht hierbei ein Niederschlag (Wismut), so filtriert man denselben ab, wäscht aus, löst ihn in wenig Salpetersäure, fällt mit einem geringen Überschuß von Ammoniak, filtriert, löst in Salpetersäure, dampft die (jetzt schwefelsäurefreie) Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel ein, erhitzt den Rückstand zum schwachen Glühen und wägt ihn als $Bi_2\,O_3$. (Siehe „Wismutbestimmungen im Handelskupfer" S. 227.) $Bi_2\,O_3 \times 0{,}8968 = Bi$.

Das cyankaliumhaltige Filtrat vom Wismutniederschlage wird mit noch etwas Cyankalium versetzt und dann mit einigen Tropfen $K_2\,S$-Lösung

Hierbei kann ein Niederschlag von Ag_2S und CdS entstehen, den man abfiltriert und in verdünnter heißer Salpetersäure löst; zur Ausfällung des Silbers werden einige Tropfen Salzsäure zur Lösung gesetzt, das Chlorsilber abfiltriert, das Filtrat fast zur Trockne verdampft, etwa vorhandenes Kadmium durch Kochen mit Sodalösung gefällt, der Niederschlag auf einem Filterchen gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen, in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel eingedampft und der Rückstand durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Glühen in CdO übergeführt. $CdO \times 0{,}8754 = Cd$. (Kadmium findet sich nur selten in Spuren im Handelsblei.) .

Das Filtrat vom Ag_2S und CdS dampft man unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, Salpetersäure und einigen Tropfen Salzsäure fast zur Trockne, fällt das Kupfer aus der (wenn nötig filtrierten) Lösung durch Schwefelwasserstoff und bestimmt es als Sulfür (siehe „Kupfer“ S. 200). $Cu_2S \times 0{,}7987 = Cu$.

Die Zn, Fe, Ni u. s. w. enthaltende Lösung (siehe oben) wird in einem Stehkolben schwach ammoniakalisch gemacht, mit Schwefelammonium versetzt, der bis in den Hals gefüllte Kolben verkorkt und 24 Stunden oder länger stehen gelassen. Man filtriert erst nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages, säuert das vielleicht etwas Nickel gelöst enthaltende Filtrat mit Essigsäure an, setzt Ammoniumacetat hinzu, erwärmt es einige Stunden und filtriert S und NiS ab.

Den mit Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag behandelt man gleich nach dem Abfiltrieren auf dem Filter mit einer Mischung von 6 Tl. gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser und 1 Tl. Salzsäure von 1,12 spez. Gew., indem man die durchgelaufene Flüssigkeit mittels einer Pipette wiederholt auf das Filter bringt. ZnS und FeS gehen so in Lösung, während NiS und CoS auf dem Filter bleiben. Nach dem Trocknen wird dieses Filterchen zusammen mit demjenigen, auf welchem der NiS-haltige Schwefel (siehe oben) gesammelt worden war, in einem Porzellantiegel eingeäschert, der Rückstand mit einigen Tropfen Königswasser erwärmt, die Lösung fast zur Trockne verdampft, mit wenig Ammoniak und Ammoniumkarbonat-Lösung versetzt, filtriert, mit Kalilauge in einer Platinschale bis zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks gekocht, der minimale Niederschlag auf einem Filterchen gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als NiO gewogen. $NiO \times 0{,}7858 = Ni$.

Nach dem Wägen prüft man qualitativ (in der Boraxperle vor dem Lötrohre) auf einen etwaigen Kobaltgehalt.

Die beim Behandeln des Schwefelammoniumniederschlages mit H_2S-haltiger verdünnter Salzsäure erhaltene Lösung von Zn, Fe, Mn dampft man ein, oxydiert durch einen Tropfen Salpetersäure, fällt mit Ammoniak,

filtriert ab, löst die Spur Eisenhydroxyd nochmals in Salzsäure, fällt wieder mit Ammoniak, wäscht aus, trocknet, verascht das Filter und wägt das erhaltene Eisenoxyd. $Fe_2O_3 \times 0,6996 = Fe$.

Zur Kontrolle kann man es in wenig Salzsäure durch Erwärmen lösen, die verdünnte Lösung mit Jodkalium auf 70° erwärmen, abkühlen und das freie Jod mit einer Lösung von Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Stärkelösung titrieren.

Das ammoniakalische Filtrat vom Eisenhydroxyd wird mit Schwefelammonium versetzt und mindestens 24 Stunden in gelinder Wärme stehen gelassen. Etwa abgeschiedene Flocken werden abfiltriert, ausgewaschen und sogleich auf dem Filter mit verdünnter Essigsäure behandelt, um etwa dem ZnS beigemischtes MnS in Lösung zu bringen. Man löst die Spur ZnS auf dem Filterchen in wenig Salzsäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Platinschälchen zur Trockne, setzt etwas in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd hinzu (das sich ohne wägbaren Rückstand verflüchtigen lassen muß!), dampft zur Trockne, erhitzt allmählich zum starken Glühen und wägt den aus Zinkoxyd bestehenden Rückstand. (Methode von Volhard.) $ZnO \times 0,8035 = Zn$.

Die essigsaure Lösung dampft man ein, fällt etwa vorhandenes Mangan durch Kalilauge, filtriert, wäscht aus, trocknet das Filter, verascht es, glüht den Rückstand stark bei gutem Luftzutritt und wägt ihn als Mn_3O_4. $Mn_3O_4 \times 0,7205 = Mn$.

Der Silbergehalt[1]) im raffinierten Blei wird fast immer durch Kupellation bestimmt (siehe „Silber“ S. 125); der Bleigehalt ergibt sich aus der Differenz an 100 Proz.

Anmerkungen. Die Weichblei-Analyse gehört wegen der meist nur in minimalster Menge vorhandenen Verunreinigungen zu den schwierigsten analytischen Arbeiten und setzt sehr viel praktische Erfahrung voraus. Man benutze nur besonders auf Verunreinigungen geprüfte Säuren und sonstige Reagentien, sowie eisenfreie Filter (selbst hergestellt oder

---

[1]) Auf nassem Wege läßt sich der Silbergehalt im Weichblei nach Bannow und Krämer (die zuerst die Schädlichkeit des Ag-Gehaltes im Blei für die Bleiweißfabrikation erkannten, bestehend in einer rötlichen Färbung durch Ag_2O) genau bestimmen, indem man mindestens 200 g mit einer zur Auflösung nicht ganz hinreichenden Menge Salpetersäure (400 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. für 200 g Blei) längere Zeit digeriert, die entstandene Lösung abgießt, den Rückstand in verdünnter Salpetersäure löst und das Silber durch Zusatz einer wäßrigen Lösung von Chlorblei ausfällt. Wenn sich der Rückstand nicht vollkommen in Salpetersäure löste (Bleiantimonat etc.), wird das Ungelöste abfiltriert, getrocknet, mit Soda und Schwefel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand (PbS und wenig Ag_2S) in Salpetersäure gelöst, die Lösung der silberhaltigen zugesetzt und dann erst das Silber durch $PbCl_2$ gefällt.

von Schleicher & Schüll in Düren oder Max Dreverhoff, Dresden, bezogen). Trotz aller Sorgfalt gerät bei der langwierigen Analyse Staub in die Lösungen, wodurch die Eisenbestimmung stets zu hoch ausfällt.

Für die Bleiweißfabrikation, für Akkumulatoren etc. sind nur ganz hervorragend reine Weichbleisorten geeignet.

D. Analyse von Hartblei (Antimonblei).

Verfahren von Nissenson und Neumann[1]). Hartblei wird jetzt gewöhnlich mit höherem Antimongehalte (bis zu 28 Proz.) auf den Hüttenwerken dargestellt; zur Bestimmung des Antimons und der Verunreinigungen (Cu, As, manchmal Sn) genügt eine Einwage von 1—2,5 g. — Nissenson und Neumann lösen 2,5 g Substanz in einem $^1/_4$ Literkolben durch Erwärmen mit einer Mischung von 4 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), 15 ccm Wasser und 10 g Weinsäure auf, kühlen die Lösung ab, setzen 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzu, verdünnen mit Wasser, kühlen ab und füllen bis zur Marke auf. Das Blei fällt hierbei vollständig als Sulfat aus, die Lösung wird durch ein trockenes Filter abfiltriert, 50 ccm des Filtrats (0,5 g Substanz entsprechend) mit Ätznatron stark alkalisch gemacht, 50 ccm einer kaltgesättigten Lösung von reinem Schwefelnatrium (Na_2S) zugesetzt, aufgekocht, filtriert, der Rückstand ausgewaschen und die etwa 80° C. heiße Lösung (die durch einen Mikrobrenner auf dieser Temperatur in der Schale erhalten wird) mit einem Strome von 2 Ampère und 2—3 Volt Spannung 1 Stunde hindurch elektrolysiert. In der Lösung enthaltenes Arsen kann (nach W. Witter) bis zu 0,2 Proz. in das Antimon gehen; Zinn wird nicht ausgefällt.

Man wäscht ohne Stromunterbrechung mit Wasser aus, nimmt den Apparat auseinander, spült die Schale noch einige Mal mit heißem Wasser und einmal mit absolutem Alkohol aus, trocknet sie im Luftbade bei 90° oder auf dem kochenden Wasserbade und wägt nach $^1/_2$ Stunde. Das besonders an der Wandung der mattierten Schale (S. 257) festhaftende Antimon wird darauf durch eine Mischung von verdünnter Salpetersäure und Weinsäure gelöst.

Zur Bestimmung des Kupfers löst man den bei der Schwefelnatriumbehandlung entstandenen Niederschlag (Cu S) in Salpetersäure, filtriert die Lösung und fällt das Kupfer elektrolytisch, oder bestimmt es kolorimetrisch, wenn wenig Kupfer vorhanden ist.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1895, S. 1142.

Siehe auch Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, und B. Neumann, Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie.

Wenn das Hartblei Zinn enthält, wird die vom Antimon befreite Lösung mit den Waschwässern zu etwa 150 ccm eingedampft, 25 g Ammoniumsulfat zugesetzt, 15 Minuten gekocht und darauf bei einer Temperatur von 50—60° C. mit einem Strome von 1—2 Ampère bei 3 bis 4 Volt Spannung 1 Stunde in der Schale elektrolysiert. Man wäscht ohne Stromunterbrechung aus, entfernt den oberhalb des Zinns in der Schale etwa abgeschiedenen Schwefel mechanisch, spült aus, trocknet und wägt.

Da es sich meist nur um sehr wenig Zinn handelt, kann man auch dasselbe (als $Sn S_2$) aus der vom Antimon befreiten Lösung durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ausfällen, auf einem Filter sammeln, trocknen und durch sehr vorsichtiges Rösten, zuletzt durch starkes Glühen mit Ammoniumkarbonatzusatz im Porzellantiegel in $Sn O_2$ überführen und dieses wägen.

Enthält das Hartblei Zinn und Arsen, so trennt man diese am besten nach dem Verfahren von F. W. Clarke[1]). W. Witter[2]) führt dasselbe in folgender Weise aus: 50 ccm der vom $Pb SO_4$ abfiltrierten Lösung (siehe oben), 0,5 g Einwage entsprechend, werden ammoniakalisch gemacht, mit Salzsäure ganz schwach angesäuert, 30 g Oxalsäure zugesetzt und in die zum Sieden erhitzte Lösung 20 Minuten hindurch Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sb, As und Cu fallen aus, die kleine Menge Sn bleibt in Lösung. Man filtriert die heiße Lösung ab, macht sie schwach ammoniakalisch, setzt so viel Schwefelammonium hinzu, daß der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder löst, übersättigt mit Essigsäure, läßt den Niederschlag ($Sn S_2$ und Schwefel) sich absetzen, filtriert ihn ab und führt ihn wie oben in $Sn O_2$ über.

Aus dem Sb-As-Niederschlage wird das As mit Ammoniumkarbonatlösung extrahiert, durch Ansäuern mit Salzsäure wieder aus der Lösung gefällt und schließlich als $Mg_2 As_2 O_7$ gewogen (siehe „Arsen"). Das Schwefelantimon löst man nunmehr in 50 ccm der kaltgesättigten Schwefelnatriumlösung unter Zusatz von 1 g Na HO auf, erhitzt die Lösung in der Platinschale und fällt das Antimon elektrolytisch. (Die Trennung von As und Sb durch Ausfällung des ersteren aus der stark salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff dürfte genauer sein.)

Die auf dem Filter verbliebene geringe Menge Schwefelkupfer wird mit Salpetersäure gelöst und in der mit Ammoniak übersättigten Lösung das Kupfer durch Titration mit Cyankalium (S. 206) bestimmt.

Zur titrimetrischen Bestimmung des Antimons in Hartblei empfehlen H. Nissenson und Ph. Siedler (Chem.-Ztg. 1903, 749) die von ihnen abgeänderte Antimon-Titration von Stef. Györy mit Kalium-

[1]) Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., I, S. 637.
[2]) Freundliche Privatmitteilung.

bromat (Zsch. anal. Chem. 1893, 415). 2,7852 g durch Umkrystallisieren gereinigtes und bei 100° getrocknetes Kaliumbromat werden mit Wasser zu 1 l gelöst; 1 ccm dieser Lösung zeigt genau 6 mg Antimon an:

$$2\,KBrO_3 + 2\,HCl + 3\,Sb_2O_3 = 2\,KCl + 2\,HBr + 3\,Sb_2O_5.$$

Ausführung: Etwa 1 g der möglichst zerkleinerten Substanz werden in einem Kolben mit 20 ccm Bromsalzsäure (gesättigte Lösung von Brom in rauchender Salzsäure) unter öfterem Umschütteln bis zur völligen Zersetzung bezw. Lösung gelinde erwärmt. Das gewöhnlich in geringer Menge vorhandene Arsen wird schon hierbei als Bromür verflüchtigt. Nach erfolgter Lösung wird so lange gekocht, bis die Dämpfe höchstens noch schwach gelblich gefärbt erscheinen. Nun läßt man etwas abkühlen, fügt unter Umschütteln in 2—3 Portionen erbsengroße Stückchen von Natriumsulfit hinzu, kocht etwa 5 Minuten zur Austreibung der schwefligen Säure, kocht nach dem Zusatze von 20 ccm schwacher Salzsäure nochmals auf und titriert die heiße Lösung mit der Kaliumbromat-Lösung. Als Indikator werden einige Tropfen Indigo-Lösung zugesetzt und dies wiederholt, wenn die Färbung eine grüngelbe geworden ist. Dann wird bis zum Umschlag in Gelb weiter titriert.

Die Resultate sind sehr gute und werden durch die im Hartblei vorkommenden Kupfermengen (höchstens 0,5 Proz.) und wenig Eisen nicht beeinflußt.

Analyse von Hartblei durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Das von G. Faunce (Journal of analytical Chemistry, 1887) empfohlene und seiner Ungenauigkeit wegen bisher nicht angewendete Verfahren ist neuerdings von F. W. Küster, Ph. Siedler und A. Thiel (Chem.-Ztg. 1902, 1107) eingehend geprüft und für die Praxis brauchbar gemacht worden. Die Genannten erhielten sehr gute Resultate, wenn die betr. Legierungen ohne Bildung von Hohlräumen erstarrt waren. Bei der Prüfung eines Hartbleies, hergestellt durch Zusammenschmelzen von je 2,4 g reinem Blei und 6 g eben solchem Antimon in einer Wasserstoff-Atmosphäre, ergab sich als Durchschnitt von 16 Bestimmungen das spez. Gewicht zu 9,977 und als höchste Abweichung vom wirklichen Antimon-Gehalte + und — 0,08 Proz. Der Berechnung wurde zu Grunde gelegt, daß Hartblei mit 20 Proz. Antimon das spez. Gewicht 9,977 besitzt (Faunce gibt 9,974 an) und daß sich bei dieser Mischung das spez. Gewicht um 0,060 ändert, wenn sich der Antimon-Gehalt um 1 Proz. ändert (nach Faunce). Eine ausführliche Beschreibung der Methode, sowie eine neu aufgestellte Tabelle wollen Genannte in der „Zeitschrift für anorganische Chemie" veröffentlichen. — Bis jetzt (August 1904) steht diese Veröffentlichung noch aus.

Ein Silbergehalt im Hartblei wird stets auf trockenem Wege (siehe „Silber") durch Ansieden und Abtreiben bestimmt.

Als Betriebsprobe wird auf Hüttenwerken vielfach nur die genaue Bestimmung des Bleigehaltes im Hartblei ausgeführt. 1 g Substanz wird in einer bedeckten Porzellanschale in 15 ccm einer Mischung von 125 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, 500 ccm Wasser und 100 g Weinsäure durch Erwärmen gelöst, 10 ccm 50-proz. Schwefelsäure zugesetzt, abgedampft, mit 30 ccm Wasser aufgenommen, abgekühlt, das Bleisulfat abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet u. s. w. und schließlich als reines $Pb SO_4$ gewogen. Der Gehalt an Antimon (As, Cu) ergibt sich dann aus der Differenz.

Über Hartbleianalyse ohne Zuhilfenahme der Elektrolyse siehe Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. II S. 483.

E. Werkbleianalyse.

(s. auch S. 131 u. 151).

Das direkt aus den Erzen gewonnene Werkblei enthält 96—99 Proz. Blei und wird entweder auf den Bleihütten selbst raffiniert, entsilbert und zu Weichblei verarbeitet, oder besonderen Raffinierhütten zugeführt. (So werden z. B. zu Hoboken bei Antwerpen besonders spanische Werkbleie entsilbert u. s. w.) — Da der Gehalt an Verunreinigungen sehr viel höher als im Weichblei ist, genügt eine viel geringere Einwage für die Analyse, die genau wie eine Weichbleianalyse (S. 260 ff.) ausgeführt werden kann.

Wegen des höheren Antimongehaltes löst man es zweckmäßig in Salpetersäure und Weinsäure auf.

H. Nissenson und B. Neumann (Chem.-Ztg. 1895, 1142) lösen, je nach dem Grade der Reinheit des Werkbleies, 10—50 g Substanz; für 10 g genügen 16 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), 60 ccm Wasser und 5—10 g Weinsäure. Die angegebene Menge Weinsäure genügt, um alles Antimon aus 50 g in Lösung zu bringen. Aus dieser Lösung wird das Blei durch einen Zusatz von 3 ccm $H_2 SO_4$ pro 10 g Substanz ausgefällt und die bleifreie Lösung abfiltriert. (Wird die Fällung in einem Meßkolben bewirkt, nach der Abkühlung zur Marke aufgefüllt und nur ein bestimmter Teil der durch ein trockenes Filter abfiltrierten Lösung zur Analyse verwendet, so muß das Volumen des Bleisulfats mit 2,15 ccm pro 10 g Blei in Rechnung gezogen werden, wie dies bei der Weichbleianalyse nach Fresenius (Quant. Anal., 6. Aufl., II, 476) geschieht.) Das Filtrat vom $Pb SO_4$ wird eingedampft und wie bei der Hartbleianalyse nach Nissenson und Neumann (S. 265) mit Ätznatron- und Schwefelnatriumlösung behandelt. Arsen, Antimon und Zinn gehen in Lösung und werden, wie dort angegeben, getrennt und bestimmt. Der Rückstand enthält Cu, Ag, Bi, Cd, Zn, Fe, Co und Ni und wird wie

der bei der Weichbleianalyse erhaltene weiter behandelt. Silber wird in einer besonderen Probe durch Kupellation bestimmt (S. 125 ff.).

Für die Bestimmung von Antimon und Kupfer allein empfehlen Nissenson und Neumann folgenden Weg: Antimon wird durch Elektrolyse (wie bei Hartblei) bestimmt, der Rückstand vom Schwefelnatriumauszuge wird in Königswasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, filtriert und der Kupfergehalt in einem Teile der ammoniakalischen Lösung kolorimetrisch ermittelt (S. 211).

Den Schwefelgehalt im Werkblei bestimmt man durch Erhitzen einer größeren Einwage im Chlorstrome, Auffangen des Chlorschwefels in einer Vorlage und Fällung der aus demselben gebildeten Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung.

F. Bleistein und Kupferbleistein.

In diesen Gemischen der Schwefelverbindungen von Fe, Pb, Cu, Zn etc. bestimmt man einen Silbergehalt stets auf trockenem Wege (siehe S. 216 ff.). Blei und Kupfer kann man nach der S. 185 beschriebenen Methode für bleihaltigen Kupferkies bestimmen, indem man das Bleisulfat in Ammoniumacetat löst, die Lösung durch Schwefelsäure fällt oder die Acetatlösung mit Kaliumchromat titriert, oder das Sulfat in Karbonat überführt und dessen salpetersaure Lösung elektrolysiert etc. etc. (siehe nasse Bleiproben für Erze). Das Kupfer kann man nach der „schwedischen Probe“, der „Rhodanürprobe“, elektrolytisch oder maßanalytisch bestimmen (siehe Kupferproben für Erze).

Nissenson und Neumann (loc. cit.) lösen 1 g Stein in 30 ccm HNO_3 (1,4 spez. Gew.); die Lösung wird aufgekocht, verdünnt, filtriert und das Blei elektrolytisch als PbO_2 in der mattierten Platinschale gefällt. An der Kathode (Platinscheibe) abgeschiedenes Kupfer löst sich schnell wieder in der vom Blei befreiten, stark salpetersauren Lösung auf, die man mit überschüssiger Schwefelsäure abdampft. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fällt das Kupfer aus der kochenden Lösung durch Natriumthiosulfat und bestimmt es schließlich als Kupferoxyd.

Bleispeisen behandelt man wie antimonreiche Bleierze (S. 254), oder wie Kupferspeisen nach dem Verfahren von Hampe (S. 215), oder zerlegt sie durch Erhitzen im Chlorstrome nach der Methode von H. Rose[1]).

Bleischlacken werden mit verdünnter H_2SO_4 und Fluorkalium zerlegt, der Rückstand (nach dem Austreiben aller Flußsäure) mit verdünnter

---

[1]) Rose-Finkener, Bd. II, S. 479. — Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 493.

Schwefelsäure digeriert, ausgewaschen, das Bleisulfat daraus mit Ammoniumacetat gelöst und mit Schwefelsäure wieder gefällt.

Bleiglätte untersucht man entweder auf trockenem Wege (Bleiproben für oxydische Erze etc. S. 252), oder man schmilzt sie mit Soda und Schwefel, laugt die Schmelze aus, bestimmt in der Lösung Arsen und Antimon und im Rückstande Blei, Wismut, Kupfer und Eisen nach den unter „Weichbleianalyse" S. 260 ff. beschriebenen Methoden. Den meist geringen Kupfergehalt kann man auch kolorimetrisch bestimmen (siehe S. 212). Der Silbergehalt der Glätte wird durch Kupellieren des bei der Bleiprobe daraus erhaltenen Werkbleikönigs ermittelt.

G. Bleireiche Legierungen[1]).

a) Bleireiche Zinnlegierungen (Klempnerlot, Legierung für Spielwaren etc.). 1 g der möglichst zerkleinerten (ausgewalzten oder geschabten) Legierung wird mit 20 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. in der bedeckten Porzellan- oder Platinschale bis zur vollständigen Zersetzung erwärmt, 100 ccm kochendes Wasser zugesetzt, 5 Minuten gekocht und die Zinnsäure abfiltriert (siehe Bronzeanalyse S. 238). Das Filtrat wird zur Bestimmung des Bleies mit Schwefelsäure abgedampft u. s. w. Da die SnO_2 gewöhnlich kleine Mengen von Blei enthält, wird sie nach dem Wägen mit Soda und Schwefel geschmolzen, das beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser zurückbleibende PbS wird in $PbSO_4$ übergeführt, als solches gewogen und die entsprechende Menge PbO von dem Gewichte der unreinen Zinnsäure in Abzug gebracht. Siehe auch S. 243 ff.

b) Letternmetall (Pb, Sb, Sn) wird, wenn es nur einige Prozente Zinn enthält, wie Hartblei in verdünnter Salpetersäure und Weinsäure gelöst und analysiert (siehe S. 264). Solches mit höherem Zinngehalte wird wie Antifriktionsmetall oder Weißmetall (siehe „Zinn") untersucht.

c) Schrot. Es enthält außer Blei 0,2—0,8 Proz. Arsen. — Man löst 1 g der plattgeschlagenen Körner im Erlenmeyer-Kolben in 20 ccm schwacher Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) durch Erhitzen auf dem Sandbade auf, setzt 10 ccm destillierter Schwefelsäure hinzu, kocht bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen ein, nimmt den erkalteten Rückstand mit Wasser auf, filtriert vom $PbSO_4$ ab, kocht das Filtrat zur Reduktion der As_2O_5 nach Zusatz von 20 ccm wäßriger schwefliger Säure bis zum Verschwinden des Geruchs, fällt das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und wägt es schließlich als Magnesiumpyroarsenat.

[1]) Hartblei s. S. 265 ff.

Für Hartblei, Letternmetall, Schrot etc. wenden Fernandez-Krug und Hampe das nachstehende, vielfach erprobte Verfahren an: 1 g der geraspelten oder zerschnittenen Legierung wird in einem hohen Becherglase in 12 ccm Königswasser (hergestellt aus 1 Vol. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und 3 Vol. Salzsäure vom spez. Gew. 1,12) in der Kälte oder höchstens in sehr gelinder Wärme gelöst. Das ausgeschiedene Chlorblei wird durch ein möglichst kleines Filter abfiltriert, erst mit 25 ccm fünfprozentiger Salzsäure und sodann mit absolutem Alkohol ausgewaschen und für sich in bekannter Weise zur Wägung gebracht. ($PbCl_2 \times 0{,}74477 = Pb$). In das mit Wasser auf 500 ccm verdünnte Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, läßt den Niederschlag durch 12-stündiges Stehen sich absetzen, filtriert ihn durch ein Asbest-Filter, wäscht mit HCl und H_2S enthaltendem Wasser aus und trocknet bei 100°. Das nochmals mit H_2S behandelte Filtrat kann zur Bestimmung von Fe, Ni, Zn und Mn dienen. Der getrocknete Niederschlag wird mit dem Asbestfilter in ein Porzellanschiffchen gebracht und sodann in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase durch reines und trockenes Chlorgas unter gelinder Erwärmung aufgeschlossen (siehe S. 286ff. 3. Zinnlegierungen). Es verflüchtigen sich die Chloride des Arsens, Antimons, Zinns (und eventuell Wismuts), die in einem Dreikugelrohre in etwa 50 ccm starker Salzsäure (bestehend aus 1 Vol. rauchender Säure und 1 Vol. Säure vom spez. Gew. 1,12) aufgefangen werden; zurück bleiben Bleichlorid und Kupferchlorid, die leicht durch absoluten Alkohol von einander getrennt werden können. Die die flüchtigen Chloride enthaltende, salzsaure Lösung versetzt man mit 5 g reinem Eisenvitriol, um das Arsen durch Schwefelwasserstoff leicht fällbar zu machen; bringt sie sodann in eine durch einen Gummistopfen verschließbare Flasche und leitet H_2S bis zur Sättigung ein, indem man das Glasrohr durch die Durchbohrung des fest eingedrückten Stopfens führt. Das Arsen ist nach 12 Stunden vollständig ausgefallen; es wird durch ein Asbestfilter filtriert, mit starker Salzsäure ausgewaschen und in bekannter Weise weiter behandelt (siehe Arsen, S. 296). Im Filtrate schafft man den H_2S durch einen Kohlensäure-Strom und zuletzt durch wenig Bromsalzsäure fort, stumpft den größeren Teil der Säure vorsichtig durch Ammoniak ab und fällt sodann das Antimon durch einige g chemisch reinen (z. B. elektrolytischen) Eisens. Letzteres geschieht in einem Rundkolben von etwa 250 ccm Inhalt, an dem ein Tubus und in einem Winkel von 120° dazu ein mit einem Asbestfilter versehenes Trichterrohr angeblasen sind. Während der Reduktion leitet man durch den Tubus Kohlensäure in den Kolben, die durch das Asbestfilter entweichen kann; nach beendeter Abscheidung des Antimons und Auflösung des Eisens stellt man das Trichterrohr

senkrecht und drückt die Flüssigkeit und die Waschwässer mittels CO durch das Filter. Eine Oxydation des Antimons während des Filtrierens und Auswaschens wird hierdurch gänzlich ausgeschlossen. Will man das Antimon als solches wägen, dann wäscht man zuletzt mit abs. Alkohol und trocknet es mit dem (vorher getrockneten und gewogenen) Asbestfilter bei 100°. Empfehlenswerter ist es, das regulin. Antimon in Salzsäure und wenig $KClO_3$ zu lösen und in dieser Lösung, nach der Reduktion mit SO_2 durch Kaliumbromat-Lösung, zu titrieren (siehe S. 266, titrimetrische Bestimmung des Antimons in Hartblei). Die Bestimmung des Zinns im Filtrate vom Antimon geschieht durch Fällung mit H_2S, Abfiltrieren des braunen Niederschlages von SnS und Wägung als SnO_2 (siehe „Zinn". 3. Zinnlegierungen a. S. 288). Wismut kann durch Alkali-Sulfide scharf von Arsen und Antimon getrennt werden.

H. Bleikrätzen und Bleiaschen.

Trockener Weg. Man stampft eine größere Durchschnittsprobe von mehreren kg Gewicht, stellt das Gewichtsverhältnis des plattgeschlagenen Metalls zum Siebfeinen fest, wägt in diesem Verhältnisse von beiden zusammen 50 g ab und reduziert daraus das Metall durch Schmelzen mit Pottasche und Mehl, Borax und einer Kochsalzdecke im eisernen Tiegel (siehe diese Probe S. 250). In dem gewogenen Metallkönige kann man die Verunreinigungen nach den Methoden für die Werkblei- bezw. Hartbleianalyse (siehe diese) bestimmen.

Nasser Weg. Zusammen 10 g des metallischen und des oxydischen erdigen Teils werden abgewogen, in 75 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 mit Zusatz einiger g Weinsäure gelöst, die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert, abgekühlt, zu 500 ccm verdünnt, 50 ccm (entsprechend 1 g Einwage) entnommen, das Blei durch 5 ccm Schwefelsäure als Sulfat gefällt und als solches gewogen. Im Filtrate können die Verunreinigungen (Sb, Cu, etc.) nach bekannten Methoden bestimmt werden.

Von Bleiaschen, die sehr häufig Bleisulfat enthalten, wird der beim Behandeln mit Salpetersäure verbleibende Rückstand ausgewaschen, mit neutralem Ammoniumacetat ausgekocht, das Filtrat zu 500 ccm aufgefüllt und aus 50 ccm hiervon (entsprechend 1 g Sbstz.) das Blei ebenfalls durch H_2SO_4 gefällt.

J. Bleiglasuren.

Zur Bestimmung des löslichen Bleies in Bleiglasuren schreibt das englische Home Office (Zsch. angew. Chemie 1902, S. 471) folgende Methode vor: Eine gewogene Menge des feingeriebenen und getrockneten

Materials wird eine Stunde lang mit der 1000-fachen Gewichtsmenge einer 0,25-proz. Salzsäure andauernd geschüttelt und nach einstündigem Stehen abfiltriert. In einer aliquoten Menge des Filtrats wird das Blei als Sulfid gefällt und darauf als Sulfat gewogen.

Wismut.

Das Wismut wird teils direkt aus Erzen, teils aus den Zwischenprodukten von der Verarbeitung wismuthaltiger Werkbleie (Wismutglätte, wismuthaltiger Herd und Test) gewonnen.

Wismuthaltige Mineralien existieren in größerer Zahl; praktische Bedeutung haben nur folgende Erze:

Gediegen Wismut, enthält oft etwas Arsen,

Wismutglanz, $Bi_2 S_3$, mit 81,2 Proz. Bi,

Kupferwismutglanz, $Cu Bi S_2$, mit 62,0 Proz. Bi und 18,9 Proz. Cu,

Wismutocker, $Bi_2 O_3$, mit 89,6 Proz. Bi, immer etwas $H_2 O$, CO_2 und $Fe_2 O_3$, seltener $As_2 O_5$ enthaltend.

Die Erze, die wismuthaltigen Hüttenprodukte und die Wismutlegierungen werden stets auf analytischem Wege untersucht; die trockenen Proben[1]) für Erze etc. sind wegen der höheren Flüchtigkeit des Wismuts noch ungenauer als die entsprechenden Bleiproben und liefern stets ein unreines Metall, da Blei, Kupfer, Antimon, Arsen, Eisen etc. leicht in das Wismut gehen. Nur die Edelmetalle in den Erzen etc. werden auf trockenem Wege bestimmt (siehe Silber).

A. Untersuchungsmethoden für Erze und Hüttenprodukte.

Für alle Erze geeignet ist die

Methode von Fresenius[2]),

die auf das Vorhandensein von Wismut, Blei, Kupfer, Silber, Gold, Antimon, Arsen, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Schwefel und Tellur Rücksicht nimmt.

Wismutbestimmung. 2—5 g des sehr fein gepulverten und bei 100° getrockneten Erzes werden im schräg auf dem Sandbade liegenden Kolben in HNO_3 vom spez. Gew. 1,3 (30—75 ccm) unter Zusatz von 2—5 g Weinsäure gelöst, die verdünnte Lösung wird filtriert,

---

[1]) Kerls Probierbuch, 2. Aufl., S. 145 u. f.

[2]) Fresenius, Quant. Analyse, II, 533 u. f.

das Filtrat zu 100 resp. 250 ccm verdünnt und ohne Erwärmen bis zur Sättigung H_2S eingeleitet. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit H_2S-haltigem Wasser ausgewaschen und mit Schwefelnatriumlösung ausgekocht. Die ungelösten Schwefelmetalle werden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in schwacher Salpetersäure durch Erwärmen gelöst und die Lösung (von S und? etwas $PbSO_4$) abfiltriert. Zu der salpetersauren Lösung (von Bi, Pb, Cu, Ag) setzt man Na_2CO_3, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, dann einige g reines Cyankalium, digeriert einige Zeit (etwa 1 Stunde) in gelinder Wärme und filtriert den aus alkalihaltigem Wismut- und Bleikarbonat bestehenden Niederschlag ab; CuS und Ag_2S gehen hierbei in Lösung.

Zur Trennung des Wismuts vom Blei löst man nunmehr die Karbonate in heißer verdünnter Salpetersäure, dampft die Lösung in einer Porzellanschale mit einem reichlichen Überschusse von H_2SO_4 (etwa 4 ccm für 1 g Einwage) ab, nimmt mit wenig Wasser auf, filtriert das wismutfreie Bleisulfat ab, wäscht mit 10-proz. Schwefelsäure aus, verdünnt die saure Wismutsulfatlösung, übersättigt sie ganz schwach mit Ammoniak, erwärmt gelinde, filtriert das $Bi(OH)_3$ ab, wäscht kurze Zeit aus, löst das durch etwas basisches Sulfat verunreinigte Hydroxyd in wenig Salpetersäure, fällt darauf durch einen ganz kleinen Ammoniaküberschuß (wie oben) die reine Verbindung, die nach dem Trocknen durch Glühen in Bi_2O_3 übergeführt wird. $Bi_2O_3 \times 0{,}8968 = Bi$.

Anmerkung. Wenn es sich um geringe Mengen (bis zu 0,1 g) Wismut handelt, löst man das ausgewaschene Hydroxyd auf dem Filter in mit der Pipette aufgetropfter, verdünnter und erwärmter Salpetersäure auf, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel auf dem Wasserbade ab, erhitzt darauf den Tiegel über dem Finkenerturme (Fig. 75 S. 235) und zerstört das Nitrat schließlich vollkommen durch Glühen des Tiegels über freier Flamme.

Größere Mengen des Hydroxyds werden getrocknet, möglichst vom Filter gebracht, das am Filter Haftende (wie eben beschrieben) gelöst, die Lösung abgedampft, das getrocknete $Bi(OH)_3$ hinzugefügt u. s. w.

Die Trennung mittels Schwefelsäure geht sehr gut, man muß nur reichlich Säure nehmen und nicht zu stark verdünnen. [Auf einen etwaigen Rückhalt von basischem Wismutsulfat prüft man nach Fernandez-Krug und Hampe, indem man das vom Filter gespritzte, ausgewaschene Bleisulfat durch Abdampfen vom Wasser befreit, durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure in $PbCl_2$ umwandelt, nach der Abkühlung zu dem geringen Volumen (etwa 5 ccm) der über dem $PbCl_2$ befindlichen salzsauren Lösung ca. 50 ccm absoluten Alkohol setzt (Verfahren von H. Rose), umrührt und nach kurzem Stehen die alles (etwa im Bleisulfat gewesene) Wismut als Chlorid enthaltende,

koholische Lösung abfiltriert, aus der man durch starkes Verdünnen it Wasser das Bi als Oxychlorid fällen und so von der Spur in Lösung egangenen Chlorbleies trennen kann.]

Weniger angenehm in der Ausführung als die vorstehende Methode der Trennung mittels Schwefelsäure ist das auf der Unlöslichkeit des $PbCl_2$ in starkem Alkohol beruhende Trennungsverfahren von Heinrich Rose[1]). Die etwa 1 g Einwage entsprechende verdünnte Bi-Pb-Nitratlösung wird bis zu einem ganz geringen Volumen (3 ccm) eingedampft, etwas mehr starke Salzsäure, als zur Bildung der Chloride nötig (5 ccm), zugesetzt und unter ganz gelindem Erwärmen einige Minuten umgerührt. Dann wird abgekühlt, 25 ccm absoluter Alkohol zugesetzt, umgerührt, nach einiger Zeit vom $PbCl_2$ abfiltriert, dieses zuerst mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure, dann mit reinem Alkohol ausgewaschen. Durch Verdünnen des Filtrates vom $PbCl_2$ mit viel Wasser (0,5 l) fällt alles Wismut als Oxychlorid aus, wird nach 24 Stunden auf einem getrockneten Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 110° als BiOCl gewogen. $BiOCl \times 0{,}8019 = Bi$.

Schneller kommt man zum Ziel, wenn man den Alkohol in der Bi-Lösung durch gelindes Erwärmen zum größten Teil verflüchtigt, durch einen kleinen Überschuß von Ammoniak Wismuthydroxyd ausfällt und dieses (wie oben beschrieben) in Bi_2O_3 überführt; die Bestimmung des Bi als BiOCl ist zudem mit einigen Mängeln behaftet.

Die Bestimmung der übrigen Bestandteile in dem Wismuterze ist aus Fresenius loc. cit. zu ersehen. Ein Edelmetallgehalt wird stets auf trockenem Wege (siehe „Silber") ermittelt.

Anmerkung. Das etwas kompliziert erscheinende Analysierverfahren kann in sehr vielen Fällen, je nach der Zusammensetzung des Erzes, erheblich vereinfacht werden. Liegt z. B. ein nur durch Kupferkies ($CuFeS_2$) verunreinigter Wismutglanz vor, so braucht der erste H_2S-Niederschlag ($Bi_2S_3 + x\,CuS$) natürlich nicht mit Na_2S-Lösung extrahiert zu werden, es wird ihm vielmehr sogleich das CuS (durch Cyankaliumlösung) entzogen, das zurückbleibende Bi_2S_3, in schwacher, heißer Salpetersäure gelöst, die Lösung durch einen kleinen Überschuß von Ammoniak gefällt und das Hydroxyd (wie oben beschrieben) in Bi_2O_3 übergeführt und als solches gewogen.

Wismutocker ist, wenn nur durch Eisen und Gangart verunreinigt, noch einfacher zu untersuchen. Man fällt die filtrierte verdünnte Nitratlösung mit Schwefelwasserstoff und behandelt das Bi_2S_3 wie bei „Wismutglanz" angegeben. Arsensäurehaltigen Wismutocker löst man besser in Salzsäure, filtriert von der Gangart ab, fällt Bi und As aus

[1]) Rose-Finkener, Quant. Analyse S. 165.

der etwas verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff u. s. w. (Wismutarsenat löst sich leicht in Salzsäure und in heißer starker Salpetersäure, in kalter schwacher Salpetersäure ist es nicht löslich). Weniger empfehlenswert ist die Ausfällung des Wismuts als Oxychlorid durch sehr starkes Verdünnen der salzsauren Lösung mit Wasser.

Methode von W. Heintorf[1])
für wismuthaltige Bleihüttenprodukte und Blicksilber.

Nach diesem sehr empfehlenswerten Verfahren stellt man sich eine salpetersaure Lösung her, fällt daraus das Blei durch H_2SO_4 und gleichzeitig das Silber durch etwas NaCl, schlägt aus der durch Eindampfen konzentrierten Lösung das Bi durch Ammoniumkarbonat und Ammoniak nieder, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus, löst ihn in verdünnter Salzsäure, fällt das Wismut aus der Lösung als Metall durch metall. Eisen (wie man Kupfer bei der schwedischen Probe fällt), dekantiert mit heißem Wasser, sammelt das Metall auf einem gewogenen Filter, wäscht noch einmal mit Alkohol aus, trocknet einige Stunden im Luftbade und wägt Filter und Wismut zwischen Uhrgläsern.

a) Frisch-Glätte. (Dient mit weniger als 0,02 Proz. Bi zur Weichbleifabrikation, mit höherem Gehalte wird sie als Zuschlag beim Erz- und Schlackenschmelzen benutzt.) Aus 250—500 g Material wird durch Schmelzen mit Pottasche und Mehl etc. (siehe „trockene Bleiproben") in 20 bezw. 40 Proben (à 12,5 g Substanz) das Metall reduziert und dieses durch fortgesetztes Verschlacken auf Ansiedescherben in der Muffel bis zu $^2/_5$ des Gewichtes der Einwage verringert. Das so an Wismut angereicherte Blei wird ausgeplattet, in heißer verdünnter Salpetersäure gelöst und Blei und Silber aus der Lösung gefällt. Aus dem Filtrate von dem achtmal mit schwefelsaurem Wasser ausgewaschenen Bleisulfat + AgCl fällt man das Wismut als Karbonat, löst dieses in verdünnter Salzsäure und fällt nunmehr das Wismut durch 2 bis 3 Eisendrahtstifte von 4 cm Länge und Erwärmen der Flüssigkeit. Wenn ein nach einiger Zeit eingetauchter blanker Eisendraht sich nicht mehr mit Wismut überzieht, ist die Ausfällung beendet. Man gießt die saure Flüssigkeit ab, spült Eisen und Wismut in eine Porzellanschale, entfernt das Wismut vom Eisen mit den Fingern und nimmt das Eisen heraus, dekantiert mehrfach mit heißem Wasser, und zwar wegen der auf dem Wasser schwimmenden kleinen Menge Wismut durch ein gewogenes Filter, spült das ganze Wismut auf das Filter, wäscht einmal mit absolutem Alkohol aus, trocknet und wägt.

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1894, S. 351 u. f.

b) Arme Wismutglätte. 25 g werden in Salpetersäure gelöst u. s. w. wie unter a).

c) Armer Wismutherd. 5 g werden mit „weißem Fluß“, Borax und Glas im Bleischerben auf Werkblei verschmolzen, dieses ausgeplattet, gelöst u. s. w. wie unter a).

d) Blicksilber. Man löst 5 g in Salpetersäure, fällt das Silber mit NaCl, das Blei mit wenig H_2SO_4, filtriert, wäscht mit schwefelsaurem Wasser aus, fällt aus dem Filtrate das Wismut als Karbonat u. s. w. wie unter a).

e) Erze. (Wismutarme Bleierze.) 5 g werden ebenso wie „armer Wismutherd“, aber mit Zusatz von 1 g wismutfreiem Probierblei auf „Werkblei“ verschmolzen, der ausgeplattete König gelöst u. s. w.

f) Raffiniertes Weichblei (mit 0,01—0,046 Proz. Bi). 100 Probierzentner (à 5 g) werden auf 20 Ansiedescherben verschlackt, das Verschlacken auf 5 Scherben (jeder mit 4 Königen beschickt) und zuletzt auf einem Scherben wiederholt, bis ein Bleikönig im Gewichte von 40—50 g erhalten wird. Hierbei finden keine nachweisbaren Wismutverluste statt.

Der Bleikönig wird ausgeplattet (ausgewalzt), gelöst u. s. w., wie unter a) beschrieben.

Im Hampeschen Laboratorium zu Clausthal mit größter Sorgfalt in vielen Weichbleiproben ermittelte Wismutgehalte stimmten mit den von W. Heintorf nach seinem „schnellen“ Verfahren erhaltenen Resultaten vorzüglich überein; es zeigten sich fast ausschließlich Abweichungen in der vierten Dezimale.

Anmerkung. Die Heintorfsche Probe ist eine Abänderung des Verfahrens von Patera (siehe Kerl, Probierbuch), der die Trennung des Bi vom Pb u. s. w., wie oben beschrieben, ausführte, die Ausfällung des Bi aber mit einem blanken Bleistreifen bewirkte.

Hampes Wismutbestimmung in Silberraffinierschlacke[1] (vom Feinen des Blicksilbers durch Schmelzen mit Quarzsand und Silbersulfat).

„1 g fein gepulverte und getrocknete Schlacke wird in einer Platinschale mit etwa 15 ccm Salpetersäure längere Zeit digeriert, dann mit 10 ccm konzentrierter Flußsäure versetzt. Ist die Schlacke gelöst, so fügt man einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu und dampft zur Trockne. Den Rückstand löst man wieder in Salpetersäure und filtriert von etwas Graphit (aus dem Tiegel stammend) ab. Nach dem Neutralisieren des Filtrats mit Ammoniak fällt man Wismut, Blei und Eisen, sowie die kleinen Mengen von Tonerde und Kalk durch kohlen-

[1]) Chem.-Ztg. 1891, No. 24.

saures Ammon, kocht auf und filtriert den Niederschlag ab. Man löst ihn in Salpetersäure und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff. Das ausgefallene und abfiltrierte Schwefelblei und Schwefelwismut braucht, da Antimon nur in Spuren vorhanden ist, nicht mit Schwefelkalium ausgezogen zu werden, sondern wird gleich in Salpetersäure gelöst. Die vom Schwefel abfiltrierte Lösung fällt man mit kohlensaurem Ammon unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln, filtriert den alles Blei und Wismut enthaltenden Niederschlag ab, löst ihn in Salpetersäure und dampft die Lösung von Chlorblei und Chlorwismut bis fast zur Trockne. Durch viel heißes Wasser wird dann das Chlorblei in Lösung gebracht, dagegen das Wismut als Oxychlorid gefällt. Das abfiltrierte Bismuthylchlorid löst man in Salpetersäure, fällt mit kohlensaurem Ammon, filtriert und trocknet Filter samt Niederschlag. Dann reibt man das Wismutkarbonat so weit wie möglich vom Filter ab und stellt das Abgeriebene beiseite. Die am Filter haften gebliebenen Reste des Wismutkarbonats löst man in Salpetersäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne, bringt nunmehr die Hauptmenge des Niederschlags hinzu und glüht vorsichtig, wonach das Wismutoxyd ausgewogen wird."

(Am angegebenen Orte teilt Hampe die sehr komplizierte Zusammensetzung der Silberraffinierschlacke von Lautenthal mit.)

B. Handelswismut.

Seit Jahren kommt das Metall im gut gereinigten Zustande in den Handel, da es hauptsächlich zu pharmazeutischen Präparaten verarbeitet wird, die den Anforderungen der Pharmakopöen (in Bezug auf Freisein von Arsen etc.) genügen müssen. Kleinere Mengen von Wismut werden zur Herstellung leichtflüssiger Legierungen (Bi mit Sn, Pb und auch Cd) verbraucht, die z. B. in Dampfkesselsicherheitsapparaten (Pfropf der Blackschen Pfeife, Ringe im R. Schwartzkopffschen Sicherheitsapparat etc.) verwendet werden.

Rohwismut ist häufig stark durch Antimon, Arsen, Kupfer, Blei, und Schwefel verunreinigt.

Qualitative Prüfung auf Verunreinigungen. Man löst 2 g Metall in 30 ccm Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) unter Erwärmen auf; entsteht hierbei eine bleibende weißliche Trübung von Sb oder Sn (Bi-Arsenat löst sich!), so setzt man 30 ccm Wasser hinzu, kocht einige Minuten und filtriert den näher zu untersuchenden Niederschlag ab. Aus dem Filtrate fällt man vorhandenes Silber durch einige Tropfen Salzsäure als AgCl, filtriert davon ab und dampft die Lösung bis zu einem ganz kleinen Volumen (3—5 ccm) ein. Dann setzt man 10 ccm rauchende Salzsäure hinzu, rührt gut um, versetzt die Lösung mit 30 ccm absolutem

Alkohol, rührt einige Minuten um, läßt 1/4 Stunde stehen und filtriert von dem ausgeschiedenen Chlorblei ab. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bis zu 10 ccm abgedampft, 150 ccm kochendes Wasser zugegeben, das Wismutoxychlorid abfiltriert, das Filtrat hiervon wird durch Abdampfen konzentriert (etwa bis zu 20 ccm) und die Hälfte davon mit Ammoniak übersättigt: Eisen fällt als Hydroxyd in braunen Flocken aus, Kupfer gibt eine blaue Lösung. In der andern Hälfte des Filtrats vom Bi O Cl löst man unter Salzsäurezusatz eine größere Quantität des abfiltrierten Oxychlorids auf und prüft die Lösung im vereinfachten Marshschen Apparat auf Arsen. (Arsen gibt sich auch vor dem Lötrohre leicht zu erkennen; mit dem gleichen Gewichte Zink legiert, entwickelt arsenhaltiges Wismut im Marshschen Apparate AsH_3-haltigen Wasserstoff.)

Quantitative Analyse. Beim Erstarren des Metalls bleibt eine an Verunreinigungen sehr reiche Legierung bis zuletzt flüssig, wird aus dem Innern des Barrens oder Kuchens herausgedrückt und erstarrt dann auf der Oberfläche in Form von Wülsten. Bei der Probenahme schlägt man diese Wülste mit einem scharfen Meißel los, bestimmt ihr Gewicht und das Gewichtsverhältnis zum Gesamtgewichte des betreffenden Barrens und wägt (nach dem Pulvern der Wülste) entsprechende Mengen davon zu den vom Barren entnommenen Aushieben hinzu.

Man löst 3 g Substanz in 50 ccm Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) unter Zusatz von 3 g Weinsäure im Kolben über freiem Feuer auf, kocht die nitrosen Dämpfe fort, läßt erkalten, bringt die Lösung in ein Becherglas, verdünnt zu 200—300 ccm und leitet längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, ohne zu erwärmen. Nach mehreren Stunden werden die Schwefelmetalle abfiltriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, in das Filtrat nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und dasselbe 24 Stunden gelinde erwärmt. Hierbei kann sich noch etwas Schwefelarsen abscheiden, das man abfiltriert, auf dem Filter in einer gesättigten Lösung von Ammoniumkarbonat löst und aus dieser Lösung durch Übersättigen mit Salzsäure und Erwärmen wieder ausfällt. Aus dem Filtrate von den Schwefelwasserstoff-Niederschlägen fällt man das Eisen durch Übersättigen mit Ammoniak, Zusatz von Schwefelammonium und Erwärmen aus, filtriert das Schwefeleisen ab, lost es in Salzsäure, dampft die Lösung ein, oxydiert mit Bromwasser und fällt darauf durch Ammoniak Eisenhydroxyd, das als Fe_2O_3 gewogen oder titriert wird.

Die Schwefelmetalle werden einige Stunden mit gelber Schwefelnatriumlösung digeriert[1]); die Sb, As und eventuell Sn enthaltende

[1]) Hierbei kann eine Spur Wismut in Lösung gehen. Man findet es hinterher bei Schwefelarsen etc. und fällt es aus der mit Weinsäure versetzten, ammoniakalisch gemachten Lösung nach dem Verfahren von Finkener zusammen mit Spuren von Kupfer durch vorsichtigen Zusatz von verdünntem Schwefelwasserstoffwasser.

Lösung filtriert man ab, fällt die Schwefelverbindungen durch Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4 und längeres Erwärmen im kochenden Wasserbade aus, filtriert sie ab, wäscht mit heißem Wasser aus, dem etwas Ammoniumacetat und Essigsäure zugesetzt worden ist, zuletzt einmal mit reinem Wasser, dann mit absolutem Alkohol, verkorkt die Trichterröhre, übergießt das Filter mit Schwefelkohlenstoff und läßt damit mehrere Stunden stehen, um möglichst viel Schwefel in Lösung zu bekommen. Nach dem Ablaufen des CS_2 vom Filter und dem Verdunsten des Rückhaltes davon löst man die Schwefelverbindungen auf dem Filter in erwärmter schwacher Salzsäure, der etwas $KClO_3$ zugesetzt worden ist, auf und fällt aus der mit starker Salzsäure versetzten Lösung zunächst nur Arsen als As_2S_5 durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtriert es durch ein Asbestfilter ab, löst das As_2S_5 auf dem Filter in Salzsäure und $KClO_3$, bringt dazu die Lösung des etwa nachträglich gefallenen Schwefelarsens (siehe oben), übersättigt die durch Eindampfen konzentrierte Lösung mit Ammoniak, setzt Magnesiamischung und Alkohol hinzu, fällt dadurch die Arsensäure als Ammonium-Magnesiumarsenat und wägt schließlich das Magnesiumpyroarsenat (siehe „Arsen").

Das stark salzsaure Filtrat vom As_2S_5 wird mit etwas Weinsäure versetzt, stark verdünnt, durch Einleiten von H_2S Antimon und Zinn als Sulfide gefällt und nach S. 288 getrennt und bestimmt. (Zinn findet sich nur sehr selten im Handelswismut.)

Die in Schwefelnatriumlösung unlöslichen Schwefelmetalle wäscht man mit verdünntem H_2S-Wasser aus, bringt sie mit sehr wenig Wasser in eine Schale, setzt einige g festes Cyankalium zu, erwärmt eine halbe Stunde mäßig, filtriert die alles Cu und Ag enthaltende Lösung ab, wäscht den Rückstand zuerst mit KCy-Lösung und dann mit verdünntem H_2S-Wasser aus. Die Cu-Ag-Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert, so lange erwärmt, bis sich alles anfangs ausgeschiedene Kupfercyanür wieder gelöst hat, vom Cyansilber abfiltriert, mit H_2SO_4-Zusatz abgedampft, bis HCN vollständig ausgetrieben ist, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die kleine Menge Kupfer hieraus durch H_2S-Wasser gefällt. Man filtriert das CuS ab und bestimmt es als CuO. Das Cyansilber wird nach dem Trocknen mit dem Filter in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, bei gutem Luftzutritte schließlich stark geglüht und dann das erhaltene metallische S i l b e r gewogen.

Das nur noch mit etwas PbS gemischte Bi_2S_3 wird in schwacher Salpetersäure gelöst, die mit etwas Wasser verdünnte Lösung wird von ungelöstem Schwefel abfiltriert, anfangs in einer Porzellanschale abgedampft und zuletzt in einem Becherglase bis zu einem ganz geringen Volumen (etwa 5 ccm) eingedunstet. Zu der erkalteten, dickflüssigen

Lösung setzt man (nach dem Verfahren von Heinrich Rose[1]) so viel rauchende Salzsäure, daß ein Teil der geklärten Lösung sich beim Zusatze einiger Tropfen Wasser nicht sofort trübt; für 2 g Wismut reichen 7 ccm rauchende reine Salzsäure aus. Dann setzt man einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu und läßt unter häufigem Umrühren einige Zeit stehen, damit sich das anfangs abgeschiedene Chlorblei in Bleisulfat verwandelt; darauf bringt man etwa 30 ccm Alkohol (spez. Gew. 0,8) in das Becherglas, rührt gut um, filtriert nach einigen Stunden das gut abgesetzte Bleisulfat ab, wäscht es zuerst mit Alkohol aus, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt worden sind, zuletzt mit reinem Wasser, trocknet das Filter u. s. w. (siehe „Blei" S. 253) und wägt schließlich das $PbSO_4$. Aus der alkoholischen $BiCl_3$-Lösung fällt man das Wismut durch Verdünnen mit 500 ccm Wasser als Oxychlorid, das durch etwas basisches Sulfat verunreinigt ist, aus. Man sammelt es auf einem Filter, löst es in verdünnter Salpetersäure, neutralisiert die Lösung mit Ammoniak, setzt Ammoniumkarbonatlösung hinzu, kocht auf, filtriert das Wismutkarbonat ab, wäscht es mit heißem Wasser aus und wägt es schließlich als Bi_2O_3 (siehe S. 277 „Hampes Wismutbestimmung u. s. w.").

Anmerkung. Will man die Trennung der meist sehr kleinen Menge Blei vom Wismut mit H_2SO_4 ausführen, so muß man sehr viel davon zu der Nitratlösung der beiden Schwefelmetalle setzen, abdampfen u. s. w.; es bildet sich sonst leicht unlösliches basisches Wismutsulfat.

Selen und Tellur kommen in bolivianischen und anderen ausländischen Wismutsorten vor. Zu ihrer Bestimmung löst man 10—20 g Metall in einem geringen Überschusse von Salpetersäure, verdünnt die erkaltete Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser (wobei sich noch kein basisches Nitrat abscheiden darf), leitet mehrere Stunden hindurch SO_2 ein, filtriert nach $2^1/_2$-stündigem Stehen den aus Silber, Selen und Tellur bestehenden Niederschlag ab und behandelt ihn, wie S. 230 („Selen und Tellur im Handelskupfer") angegeben ist, weiter.

Schwefel bestimmt man (in Rohwismut) durch Auflösen von 10 g in Königswasser, Verdünnen der Lösung, Erwärmen und Zusatz von heißer verdünnter $BaCl_2$-Lösung. Nach 24 Stunden gießt man die geklärte Lösung ab, bringt den aus $BaSO_4$ und $AgCl$ bestehenden Niederschlag auf ein doppeltes Filter, wäscht mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser und zuletzt mit Ammoniak aus und wägt schließlich das $BaSO_4$.

Edelmetalle (Silber, manchmal eine Spur Gold) bestimmt man am besten durch Kupellieren von 50 g Substanz auf einer entsprechend

---

[1]) Rose-Finkener, II, 164 u. 165. — Fresenius, Quant. Analyse, I, 609 u. 610.

großen Kapelle (siehe Silber). Smith[1]) hat die Edelmetallgehalte verschiedener Wismutsorten bestimmt und z. B. in einer Probe von australischem Wismut 0,011 Proz. Gold und 0,3319 Proz. Silber gefunden.

Elektrolytische Bestimmung des Wismuts.

Diese geschieht nach dem von O. Brunck (Berl. Ber. 35, 1871; Zeitschr. angew. Ch. 1902, 735) abgeänderten Verfahren von K. Wimmenauer in folgender Weise: Man stellt sich eine chlorfreie Nitratlösung her, welche nicht mehr als 2 Proz. Säure enthält. Elektrolysiert wird mit einer Maximalspannung von 2 Volt; die Stromdichte kann bei Lösungen mit mehr als 0,1 Proz. Metallgehalt 0,5 A. und darüber betragen, bei schwächeren Lösungen zweckmäßig nicht über 0,1 A. Die Lösung wird vor Beginn der Elektrolyse auf 70—80° C. erhitzt, worauf man sie im Laufe der Bestimmung freiwillig erkalten läßt. In 2 bis 3 Stunden ist die Abscheidung an der Winklerschen Drahtnetzkathode beendet. Das Metall bildet einen hellgrau-rötlichen, dichten und festhaftenden Beschlag. Das Auswaschen muß ohne Stromunterbrechung geschehen, weil sonst merkliche Mengen Wismut wieder in Lösung gehen. Resultate sehr genau.

C. Analyse der Wismutlegierungen[2]).

Es kommen nur die leicht schmelzbaren Legierungen in Betracht, deren Zusammensetzung unten mitgeteilt ist. Als Beispiel diene die Analyse von Woodmetall (Bi, Pb, Sn, Cd):

1 g des möglichst zerkleinerten Materials wird in einer bedeckten Porzellanschale auf dem Wasserbade mit 15 ccm Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung erwärmt, dann dampft man zur Trockne ab, nimmt den Rückstand in stark verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen auf, filtriert die durch PbO und Bi_2O_3 verunreinigte Zinnsäure ab, wäscht sie mit kochendem Wasser aus, glüht und wägt sie. Zur Bestimmung der verunreinigenden Metalle schmilzt man die gewogene unreine Zinnsäure mit dem sechsfachen Gewichte Soda und Schwefel (oder entwässertem Natriumthiosulfat), laugt die Schmelze mit heißem Wasser aus und bestimmt in dem Rückstande von PbS und Bi_2S_3 die beiden Metalle nach dem S. 281 beschriebenen Verfahren von H. Rose. Das Blei wird als Sulfat, das Wismut als Oxyd gewogen und das Gewicht der beiden Oxyde von dem der unreinen Zinnsäure in Abzug gebracht.

[1]) Schnabel, Metallhüttenkunde, Bd. II, S. 384.

[2]) Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., II, S. 536 u. 537. — Siehe auch das Verfahren von Jannasch und Etz in: Berichte d. Dtsch. chem. Ges. 25, S. 736 (Brommethode).

Das Filtrat von der Zinnsäure dampft man zur Trockne, führt die Nitrate (von Bi, Pb, Cd) durch 2-maliges Abdampfen mit je 20 ccm Salzsäure auf dem Wasserbade in die Chloride über, scheidet das Blei (nach dem Verfahren von H. Rose, S. 275) als Chlorid ab und sammelt es auf einem gewogenen Filter, fällt das Bi aus der alkoholischen Lösung von $Bi\,Cl_3$ und $Cd\,Cl_2$ durch sehr starkes Verdünnen als reines Oxychlorid, bringt es auf ein gewogenes Filter und wägt es nach mehrstündigem Trocknen bei 100°, dampft die $Cd\,Cl_2$-Lösung (das Filtrat von $BiOCl$) mit einem kleinen Überschusse von Schwefelsäure in einer Schale bis zu einem geringen Volumen ein, bringt die Lösung in einen tarierten Porzellan- oder Platintiegel, dampft ab, verjagt vorsichtig den kleinen Überschuß von H_2SO_4, glüht den Rückstand mäßig und wägt zuletzt das so erhaltene $Cd\,SO_4$. — Man kann auch das Kadmium aus dem Filtrate vom $Bi\,O\,Cl$ durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als $Cd\,S$ fällen, dieses in verdünnter heißer Salpetersäure lösen, die Lösung mit einem kleinen Überschusse von Schwefelsäure abdampfen u. s. w. wie oben.

$Pb\,Cl_2 \times 0{,}7448 = Pb$ $\quad$ $Cd\,SO_4 \times 0{,}5391 = Cd.$

Die bekanntesten leicht schmelzbaren Legierungen sind:

Legierungen von	Zusammensetzung Bi	Pb	Sn	Cd	Schmelzpunkt Grad in C.
Newton	2	5	3	—	94,5
Rose	2	1	1	—	93,75
Lichtenberg	5	3	2	—	91,6
Wood	4	2	1	1	71
Lipowitz	15	8	4	3	60

(Aus Schnabel, Metallhüttenkunde Bd. II, S. 366.)

Zinn.

Zur Untersuchung kommen: Zinnerz (Zinnstein), das Metall des Handels, Zinnlegierungen, Weißblechabfälle, Zinnaschen und Krätzen, Zinnschlacken.

Der Zinngehalt des Erzes wird mit Vorliebe auf dem hinreichend genauen dokimastischen Wege bestimmt, alle anderen Substanzen werden der Analyse unterworfen. Den Edelmetallgehalt des Zinnsteins ermittelt man durch Ansieden mit sehr viel Probierblei (30-faches Gewicht) und Kupellieren des erhaltenen Werkbleies nach der Konzentration (siehe „Silber").

Zinnerz. Von Bedeutung ist nur der Zinnstein, $Sn\,O_2$, mit 78,7 Proz. Zinn; er ist auf Erzgängen häufig von Wolframit, Arsenkiesen,

Molybdänglanz und Pyrit, seltener von Bleiglanz und Blende begleitet. Auf sekundärer Lagerstätte, in den Zinnseifen, kommt er häufig zusammen mit anderen spezifisch schweren Mineralien, namentlich mit Wolframit, Titaneisen, Columbit, Spinell, Granat etc. vor und führt auch manchmal etwas Gold.

Zinnkies, Cu_2FeSnS_4, mit 24—31 Proz. Sn und 24—30 Proz. Cu, kommt nur vereinzelt (Cornwall, Peru) und nicht in großen Massen vor.

A. Probieren des Zinnsteins[1]).

Gut aufbereitete, angereicherte Erze lassen sich mit gutem Erfolge zu Metall verschmelzen; arme Erze werden zuvor durch Schlämmen (z. B. mit dem Schoeneschen Apparate) von dem größten Teile der Gangart befreit, was bei dem hohen spez. Gewichte des Zinnsteins (6,8) leicht ausführbar ist. Um aus der Probe möglichst reines Metall zu erhalten, sucht man die metallischen Verunreinigungen (Eisen, Wolfram etc.) vorher zu beseitigen.

Das Verschmelzen des mit Reduktions- und Flußmitteln gemischten Erzes wird in Tuten oder Tiegeln (aus feuerfestem Ton) im Windofen bei hoher Temperatur ausgeführt. Nach den sehr gründlichen Untersuchungen von H. O. Hofman gibt die *Cyankalium-Probe von Mitchell*[2]) die besten Resultate.

Reinigung der Erzprobe. 10 g der feingepulverten Durchschnittsprobe werden in der stark glühenden Muffel, auf einem Röstscherben ausgebreitet, geröstet und das Röstgut in eine Porzellanschale oder Kasserolle gebracht, in der man es zunächst mit 30 ccm Königswasser auskocht. Hierbei geht das meiste Eisen in Lösung, Wolframit wird zersetzt. Nach etwa 10 Minuten gießt man die saure Lösung vorsichtig ab, kocht mit 30 ccm Salzsäure und läßt es dabei bewenden, wenn nur noch wenig Eisen in Lösung geht; andernfalls wird nach dem Abgießen nochmals mit frischer Säure ausgekocht. Man wäscht 2 mal mit Wasser durch Dekantieren aus, löst die fast immer vorhandene Wolframsäure in mäßig erwärmtem Ammoniak, wäscht noch einmal mit Wasser und trocknet das so gereinigte Erz.

Ausführung der Cyankaliumprobe. Etwa 5 g grob zerstoßenes Cyankalium (98-proz.) werden in den Boden eines 12—15 cm hohen hessischen Tiegels (oder Battersea-Tiegels) mit einem Holzstempel eingestampft, das mit 20 g Cyankalium innig gemischte Erz darauf ge-

[1]) Kerl, Probierbuch, 2. Aufl. — Das trockene Probieren von Zinnerzen. Von Prof. Heinrich O. Hofman zu Boston (Colorado) in Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1890, S. 342, 350, 357.

[2]) Manual of Assaying, 1881, S. 481.

schüttet, 5 g Cyankalium als Decke obenauf gegeben und der Tiegel in den geheizten Windofen gestellt. Man beginnt mit Heißfeuer und hält dasselbe während der kurzen Dauer der Probe (10—15 Minuten) auf dem höchsten Punkte, bei dem Cyankalium, ohne zu sieden, erhitzt werden kann. Der Tiegel wird dann aus dem Feuer genommen, sein Inhalt in einen angewärmten Einguß (Fig. 48 S. 124) entleert, die Schlacke durch Wasser fortgespült und der Metallkönig gewogen. Etwa sich vorfindende kleine Zinnkügelchen werden dazu getan. (Hofman erhielt mit einem aufbereiteten Zinnstein von Dakotah mit einem analytisch bestimmten Zinngehalte von 67,84 Proz. in 3 vollkommen übereinstimmenden Cyankaliumproben ein nur um 0,35 Proz. niedrigeres Resultat. Die deutsche Ausführung der K Cy-Probe, bestehend in einem vorhergehenden Glühen des mit Holzkohlenpulver gemischten Erzes u. s. w., gab sehr unbefriedigende Resultate, bis zu 3,73 Proz. Verlust.) Das erhaltene Metall ist natürlich nicht absolut rein, es enthält stets kleine Mengen Eisen etc. Im Erz enthaltenes Gold geht vollständig in den Zinnkönig, wie Verf. (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1886, 174) an einem goldreichen Zinnsteine (Seifenzinn) von Victoria konstatierte, und bleibt beim Auflösen des ausgeplatteten oder ausgewalzten Zinns in Salzsäure als braunes Pulver zurück. Beim Auskochen des betr. Erzes mit viel Königswasser war nur $^1/_4$ des ganzen Goldgehaltes in Lösung gegangen.

Sonstige Methoden. C. Baerwald (siehe Anm. 1) reduzierte das gereinigte Erz durch starkes Glühen (in einer Porzellanröhre) im Wasserstoffstrome, löste das reduzierte Metall in Salzsäure und bestimmte das Zinn gewichtsanalytisch.

Föhr (Chem.-techn. Ztg. 1887, 452) röstet das Erz, kocht es mit Salzsäure, filtriert, kocht den Rückstand wiederholt mit Flußsäure, glüht ihn zuletzt mit Fluorammonium und erhält so (?) reinen Zinnstein, der auf Sn berechnet wird.

Analysiermethoden für Zinnstein und Zinnkies sind in Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 544—546 angegeben. — Zinnstein läßt sich durch Schmelzen mit Soda uud Schwefel (Verfahren von Heinrich Rose) aufschließen, Zinnkies wird in Königswasser gelöst u. s. w.

B. Analyse von Handelszinn, Legierungen etc.

1. Zinnanalyse. Arsenbestimmung. 10 g des zerkleinerten Metalls werden in 50 ccm gew. Salzsäure mit kleinen Zusätzen von $KClO_3$ gelöst, die Lösung abgekühlt, $^1/_3$ ihres Volumens rauchende Salzsäure zugesetzt und längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man filtriert das As_2S_5 durch ein Asbestfilter ab, wäscht es zuerst mit Salzsäure,

dann mit ausgekochtem Wasser aus, löst es in Ammoniak, verdampft die Lösung in einer Porzellanschale ab, löst den Rückstand in starker Salpetersäure und fällt die Arsensäure aus der Lösung in einem Bechergläschen durch Magnesiamischung, Ammoniak und Alkohol als Ammonium-Magnesium-Arsenat. Dieses wird als Pyroarsenat gewogen oder in Silberarsenat übergeführt (siehe „Arsen" S. 297 u. f.).

Zur Bestimmung von Blei, Kupfer und Eisen werden 10 g Substanz mit möglichst wenig Salzsäure unter Zusatz von $KClO_3$ gelöst; die Flüssigkeit muß nach der Lösung deutlich gelb gefärbt sein. Dann setzt man 30 g Weinsäure (besonders auf Blei geprüft) als weinsaures Ammonium hinzu, läßt erkalten, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, macht tropfenweise Zusätze von Schwefelwasserstoffwasser, bis keine Fällung mehr entsteht, erwärmt gelinde auf dem Wasserbade und filtriert die Schwefelmetalle (Cu S, Pb S, Fe S) ab. Nach dem Auswaschen mit stark verdünntem und schwach schwefelsaurem Schwefelwasserstoffwasser löst man die Schwefelmetalle in heißer Salpetersäure (1,2 spez. Gew.), bringt die Lösung in eine Porzellanschale, dazu die Filterasche, dampft mit einem kleinen Überschusse von Schwefelsäure auf dem Wasserbade ab, erhitzt den Rückstand über dem Finkener-Turme (S. 235) bis zum beginnenden Fortrauchen der Schwefelsäure, läßt erkalten, nimmt mit Wasser auf und filtriert das gewöhnlich durch eine Spur Zinn verunreinigte Bleisulfat ab. Nach dem Wägen des unreinen $PbSO_4$ zieht man das $PbSO_4$ durch Erhitzen mit Ammoniumacetatlösung aus, fällt daraus das Pb durch Schwefelwasserstoff und führt dieses in reines $PbSO_4$ über. Aus dem schwefelsauren Filtrate vom unreinen Bleisulfat fällt man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff, aus dem Filtrate vom Cu S schließlich das Eisen durch Oxydieren der Lösung mit Bromwasser, Übersättigen mit Ammoniak und Erwärmen.

Handelszinn enthält ziemlich häufig Antimon und wird dann wie Weißmetall (No. 3) analysiert.

2. ***Zinn auf Weißblechabfällen*** wird nach den S. 91 („Eisen") angegebenen Methoden von Lunge und Marmier oder Mastbaum bestimmt.

3. ***Zinnlegierungen.*** Analyse der ***Weißmetalle*** (Antifriktionsmetalle), Britannia-Metall und ähnlicher Legierungen von Zinn mit Antimon, Blei, Kupfer, Eisen eventl. auch Hg und Zn.

a) Die besten hoch zinnhaltigen Weißmetalle werden zweckmäßig durch Chloraufschluß zerlegt. Finkener läßt die betr. Legierungen (ca. 1 g), auf einem Porzellanschiffchen abgewogen, in ein etwa 70 cm langes Kaliglasrohr (Verbrennungsrohr) bringen, das an einem Ende rechtwinklig umgebogen ist und von der Biegungsstelle an 20 cm lang ausgezogen ist. Das Ende des verjüngten Rohres ragt tief

in eine U-förmige Dreikugelvorlage, in der sich verdünnte Salzsäure (1:3) und etwas Weinsäure befindet und an die sich eine ebensolche Vorlage mit verdünnter roher Natronlauge (1 : 1) anschließt. Die Verbindung des Rohrendes mit der Vorlage ist durch einen durchbohrten Kork (kein Kautschuk!) hergestellt, das Rohr selbst wird nach dem ausgezogenen Ende zu etwas geneigt, damit die kondensierten flüchtigen Chloride tropfenweise in die Vorlage fließen können. Man entwickelt das nötige Chlor aus einem mit Braunstein bester Qualität (Pyrolusit in Stücken) und starker Salzsäure beschickten 2 Liter-Kolben, der in einem Wasserbade auf Drahtgeflecht stehend allmählich erwärmt wird. Das entweichende Chlor wird in einer Waschflasche durch Wasser gewaschen und darauf in 1 oder 2 mit konz. Schwefelsäure beschickten Waschflaschen getrocknet. Erst wenn die Luft aus dem Chlorentwickler und den Waschflaschen vollkommen verdrängt worden ist, läßt man das Chlor in das Verbrennungsrohr (Korkverbindung) treten und auf die auf dem Schiffchen liegende Legierung einwirken. Wenn keine Einwirkung mehr bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, wird die Mitte des Rohres, der Teil, in dem sich das Schiffchen befindet, gelinde durch Fächeln mit einer Bunsenflamme angewärmt. Schließlich erhitzt man stärker, bis die Masse in dem Schiffchen schmilzt, und treibt dann durch langsam vorschreitendes Erhitzen der Röhre (in der Richtung auf die Vorlage) die leichtflüchtigen Chloride (von Sn, Sb, eventl. Bi, Hg und As) in die Vorlage hinein. Der Chlorüberschuß wird in der zweiten Vorlage absorbiert. Man verdrängt das Chlor nach Beendigung des Chloraufschlusses durch Einleiten von trockener Luft oder Kohlensäure aus dem Rohre und der Vorlage und nimmt den Apparat auseinander. Das Schiffchen mit dem $Cu\,Cl_2$, $Pb\,Cl_2$ und $Fe\,Cl_3$ läßt man in eine Schale oder in ein weites Reagensglas gleiten, spült das Rohr mehrfach mit heißem Wasser aus, löst die Chloride in dem Spülwasser unter Zusatz von Salzsäure durch Erwärmen auf, dampft die Lösung mit Schwefelsäure ab u. s. w., bestimmt das Blei als Sulfat, fällt aus dem Filtrate das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und aus dem Filtrate vom $Cu\,S$ das Eisen (nach dem Oxydieren durch Bromwasser) durch Ammoniak. Den Inhalt der Vorlage spült man in ein geräumiges Becherglas, leitet unter Erwärmen längere Zeit Schwefelwasserstoff ein (die $As_2\,O_5$ wird nur sehr langsam gefällt!), filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit verdünntem $H_2\,S$-Wasser aus, dem etwas Ammoniumacetat und Essigsäure zugesetzt worden ist. Etwa vorhandenes Wismut und Quecksilber geben sich durch Dunkelfärbung des Niederschlages zu erkennen. Sind sie anwesend, so digeriert man den vom Filter gespritzten Niederschlag mit Schwefelammonium, filtriert durch dasselbe Filter ab, wäscht mit heißem $(NH_4)_2\,S$-haltigem Wasser aus und fällt dann aus dieser Lösung die reinen Sulfide von Sn,

Sb und As (mit Schwefel) durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Erwärmen im kochenden Wasserbade aus. Die Trennung von Zinn, Antimon und Arsen geschieht in folgender Weise: Man behandelt die Sulfide mit rauchender Salzsäure und kleinen Zusätzen von $KClO_3$, erwärmt gelinde, damit der abgeschiedene Schwefel nicht schmilzt, bis er weißlich geworden ist, filtriert durch ein Asbestfilter, wäscht dasselbe mit starker Salzsäure aus und fällt aus der abgekühlten und stark salzsauren Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff (1 Stunde hindurch) das Arsen als As_2S_5. Dasselbe wird auf ein Asbestfilter gebracht, mit starker Salzsäure, hinterher mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, in Ammoniak gelöst, die Lösung abgedampft, der Rückstand mit starker Salpetersäure oder mit Chlorwasser oxydiert, eingedampft und die As_2O_5 schließlich als $Mg_2As_2O_7$ oder als Silberarsenat, Ag_3AsO_4, gewogen. Als Silberarsenat bestimmt man gewöhnlich nur ganz kleine Mengen von Arsen (siehe S. 298); Weißmetalle pflegen auch nur Spuren davon zu enthalten. In dem stark salzsauren Filtrate vom As_2S_5 zerstört man den Schwefelwasserstoff durch einige Körnchen von $KClO_3$, bringt die Lösung in eine Porzellanschale, verdünnt sie mit wenig Wasser und fällt das Antimon durch reines Eisen und Digerieren auf dem Wasserbade aus. [Ganz reines Eisen für diesen Zweck erhält man in folgender Weise. Man fällt eine verdünnte Eisenchlorürlösung durch Oxalsäure, wäscht das gelbe Oxalat vollständig durch Dekantieren mit Wasser aus, trocknet es, führt es durch Glühen in der Muffel in Fe_2O_3 über und reduziert dieses durch Glühen in einer Porzellanröhre in einem Strome von reinem Wasserstoff. Das erhaltene schwammige, graue Eisen eignet sich vorzüglich zur Trennung des Antimons vom Zinn nach dem Verfahren von Tookey. Späne von kupferfreiem Eisen oder Stahl, auch Klaviersaitendraht können in Ermangelung von ganz reinem Eisen angewendet werden.] Nach etwa $^1/_2$ Stunde ist die Ausfällung des Antimons als schwarzes Pulver beendet; man erwärmt noch so lange, bis nur noch wenig Eisen ungelöst ist, filtriert durch ein Filter, auf das man einige cg Eisen geschüttet hat, ab und wäscht mit ausgekochtem, stark salzsaurem Wasser aus. Das Filtrat wird annähernd mit Ammoniak neutralisiert, verdünnt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff schwarzbraunes Zinnsulfür gefällt, abfiltriert, mit verdünntem H_2S-Wasser, in dem einige g Ammoniumsulfat gelöst sind, ausgewaschen, getrocknet und durch Rösten im Porzellantiegel in SnO_2 übergeführt. Nach längerem Rösten gibt man ein erbsengroßes Stück Ammoniumkarbonat in den Tiegel, legt den Deckel auf, glüht sehr stark und erhält so die SnO_2 frei von Schwefelsäure.

Das Antimon wird in Salzsäure und wenig $KClO_3$ gelöst; die mit etwas Weinsäure versetzte Lösung stark verdünnt, Schwefelwasserstoff eingeleitet und das erhaltene Schwefelantimon schließlich als SbO_2 gewogen.

Zur Trennung der in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle (HgS und Bi_2S_3) übergießt man das Filter mit heißer schwacher Salpetersäure, fällt das Bi aus der Lösung durch Neutralisieren mit Ammoniak, Hinzufügen von Ammoniumkarbonatlösung und Erhitzen als Karbonat und wägt es schließlich als Bi_2O_3 (siehe „Wismut"). Etwa vorhandenes und ungelöst gebliebenes HgS wird in Königswasser gelöst, aus der Lösung durch phosphorige Säure (PCl_3 mit Wasser versetzt) als Chlorür gefällt und als solches auf ein gewogenes Filter gebracht, getrocknet und gewogen. $Hg_2Cl_2 \times 0{,}8493 = Hg$. Genauer wird die Quecksilberbestimmung, wenn man etwa 5 g der Legierung auf einem Porzellanschiffchen im Porzellanrohre in Wasserstoff glüht und den Glühverlust ermittelt. Quecksilber kommt übrigens nur sehr selten in Weißmetallen vor, ist auch ein zweckloser Zusatz.

Anmerkung. Der sehr einfach auszuführende Chloraufschluß läßt sich selbst in schlecht eingerichteten Laboratorien ausführen; die Röhren kann man von jedem Glasbläser beziehen oder anfertigen lassen. Kann man die Arbeit nicht unter einem gutventilierten Digestorium ausführen, so schütze man sich möglichst gegen Chlor, z. B. durch Sprengen mit starkem Alkohol.

Stark bleihaltige Legierungen, an der Farbe des Bruchs oder der Späne und an dem hohen Gewichte kenntlich, eignen sich nicht für den Chloraufschluß, sie neigen sehr zum Spritzen beim Erwärmen im Chlorstrome. Solche Legierungen werden besser nach dem Verfahren der Kgl. chemisch-technischen Versuchsanstalt (siehe unten) analysiert. Den hohen Bleigehalt der betr. Legierung erkennt man an der reichlichen Ausscheidung von $PbCl_2$ nach dem Auflösen einiger dcg in Königswasser, dem Abkühlen der Lösung und dem Zusatze von absol. Alkohol.

Für zinkhaltige Legierungen sei die Methode e) S. 292 empfohlen.

b) Analyse bleireicher Lagermetalle, Schriftmetalle, Stereotypmetalle etc. nach dem Verfahren der Kgl. chemisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin.

1 g der zerkleinerten Substanz wird in 15 ccm rauchender Salzsäure unter tropfenweisem Hinzufügen von starker Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) ohne künstliches Erwärmen gelöst. Legierungen mit 80 Proz. und darüber Bleigehalt wendet man in Form sehr feiner Späne an, übergießt sie mit Königswasser (aus schwachen Säuren hergestellt, 30 ccm für 1 g Substanz) und erwärmt längere Zeit gelinde auf dem Wasserbade. Man füge so lange Salpetersäure hinzu, bis die Lösung eine deutlich gelbe — bei Anwesenheit von Kupfer gelblich-grüne — Färbung angenommen hat; auch Königswasser, das man vorher durch gelindes Er-

wärmen zur Chlorentwicklung gebracht hat, ist zur Lösung sehr zu empfehlen. Zu der so erhaltenen Lösung setzt man das 10-fache Volumen absol. Alkohol, und zwar in mehreren Portionen, wodurch sich das Chlorblei in größeren Krystallen und leichter filtrierbar abscheidet; nur ungefähr 1 mg Blei bleibt als $PbCl_2$ in Lösung. Man wäscht darauf das $PbCl_2$ sorgfältig mit Alkohol aus und bringt dabei möglichst wenig auf das Filter. Nach dem Trocknen schüttet man das $PbCl_2$ in einen größeren gewogenen Tiegel, spült das am Glase Haftende mit heißem Wasser dazu, wäscht das Filter mit kochendem Wasser aus, dampft die im Tiegel vereinigten Lösungen auf dem Wasserbade ab, trocknet den Rückstand 3 Stunden im Luftbade bei 150° und wägt das $PbCl_2$. $PbCl_2 \times 0{,}74477 = Pb$.

Das Filtrat vom $PbCl_2$ wird durch Abdampfen vom Alkohol befreit, dann fügt man 1 g Weinsäure als Ammoniumtartrat hinzu, macht deutlich ammoniakalisch, setzt in ganz kleinen Portionen so lange H_2S-Wasser hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht und erwärmt auf dem Wasserbade, damit der Niederschlag (CuS, ? Bi_2S_3, HgS, Spuren PbS und FeS) sich zusammenballt. Nach dieser Methode (von Finkener) beseitigt man Cu, Bi etc. aus der Lösung; ihre Trennung und Bestimmung ergibt sich aus dem oben Mitgeteilten (siehe a).

Aus dem Filtrate fällt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure Zinn und Antimon als Sulfide durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Das Gemisch der Sulfide von Zinn und Antimon wird in Salzsäure und $KClO_3$ gelöst, die Scheidung (wie unter a) mit Eisen bewirkt, das durch Eisen verunreinigte Antimon gelöst, durch Schwefelwasserstoff wieder gefällt, das so erhaltene stets etwas chlorhaltige Schwefelantimon in Schwefelammonium gelöst, aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure unter Erwärmen abgeschieden, vom Filter in eine Schale gespritzt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Man löst das am Filter Haftende durch Schwefelammonium, läßt die Lösung dazufließen, dampft wieder ab, nimmt die Schale vom Wasserbade, bedeckt sie mit einem Uhrglase und läßt aus einer Pipette rauchende Salpetersäure einfließen, durch die das Schwefelantimon momentan und fast ohne S-Abscheidung oxydiert wird; nach kurzem Erwärmen spült man den Inhalt der Schale mit wenig Wasser in einen gewogenen Porzellantiegel, dampft ab, verjagt die Schwefelsäure über dem Finkener-Turme, glüht den Rückstand stark und wägt ihn als SbO_2. $SbO_2 \times 0{,}7898 = Sb$.

Aus dem Filtrate vom metallischen Antimon wird das Zinn nach a) gefällt und schließlich als SnO_2 gewogen. $SnO_2 \times 0{,}7881 = Sn$.

Arsen ist meist nur in Spuren (aus dem Handelsantimon stammend) in diesen Legierungen enthalten. Soll es bestimmt werden, so löst man eine besondere Probe von mehreren g in Salzsäure und $KClO_3$,

gießt von etwa abgeschiedenem Pb Cl_2 ab, setzt starke Salzsäure hinzu, leitet Schwefelwasserstoff ein und filtriert das mit Cu S verunreinigte $As_2 S_3$ durch ein Asbestfilter ab. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser entzieht man dem Niederschlage die kleine Menge Schwefelarsen durch heißes Ammoniak, dampft die Lösung in einer Porzellanschale ab, oxydiert mit starker Salpetersäure und fällt als Ammonium-Magnesiumarsenat. Die Spur in Lösung gegangenes Kupfer bleibt in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst.

c) Will man den Chloraufschluß (beste Methode für Legierungen, die unter 15 Proz. Blei und Kupfer enthalten) umgehen, so löst man 1 g der sehr zinnreichen Substanz in Salzsäure und K Cl O_3, setzt 13 g Weinsäure als Ammoniumtartrat hinzu, übersättigt die darauf verdünnte Lösung eben mit Ammoniak und fällt nunmehr Cu und Pb durch vorsichtigen Zusatz von H_2 S-Wasser; die Weiterbehandlung des Niederschlages geschieht wie unter „Zinnanalyse“ angegeben wurde. (In diesem Falle findet sich auch Fe und event. Zn in dem Niederschlage.) Aus dem Filtrate fällt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff Zinn und Antimon und trennt sie nach dem oben angegebenen Verfahren durch Eisen u. s. w.

d) Bleifreie Legierungen nach H. Nissenson und F. Crotogino (Chem.-Ztg. 1902, S. 984). „0,5 g der möglichst zerkleinerten Legierung werden mit ca. 7 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem Erlenmeyer (200—300 ccm Inhalt) übergossen und so lange erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört und die Legierung gelöst ist, was in wenigen Minuten eintritt. Dabei kann man direkt an dem Fehlen eines Rückstandes von Bleisulfat erkennen, ob die Legierung bleifrei ist. (? — Bleisulfat ist in heißer konz. Schwefelsäure löslich!) In diesem Falle verdünnt man nach dem Erkalten vorsichtig mit heißem Wasser und läßt den sofort entstehenden gelblichen Niederschlag heiß absitzen. Dieser enthält sämtliches Zinn und Antimon, letzteres in der Oxydulstufe. Durch Oxydation, am besten mit Ammoniumpersulfat, wird der Niederschlag leichter filtrierbar, ist aber auch ohne dies immer noch leichter zu behandeln, als der durch Oxydation mit Salpetersäure entstandene. Nach dem Auswaschen, das man bei Abwesenheit anderer Metalle vernachlässigen kann, verascht man das Filter mit dem Niederschlage und wägt als Sn O_2 + Sb O_2 nach kräftigem Glühen. Im Filtrate prüft man auf Eisen, Kadmium, Zink u. s. w.

Eine zweite Probe von 0,5 g versetzt man nach dem Lösen mit Schwefelsäure und Abkühlen mit wenig heißem Wasser und 15 ccm verdünnter Salzsäure und fällt das Antimon mit Eisendraht, was in kürzester Zeit beendet ist. Das abgeschiedene Antimon und Kupfer löst man in Salzsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure, fällt mit Schwefelwasserstoff, löst das Schwefelantimon mit Schwefelnatrium und elektrolysiert.

Die ungelöst gebliebenen Schwefelmetalle kann man dann noch in Salpetersäure losen und auf Kupfer, Wismut etc. prüfen."

e) Bleihaltige Legierungen, nach H. Nissenson und F. Crotogino, loc. cit.

Schnellot. Nur Zinn und Blei.

„Nachdem man die Legierung mit konz. Schwefelsäure durch Erwärmen auf dem Sandbade oder über freier Flamme aufgeschlossen hat, was um so schneller und glatter geht, je höher der Zinn- und Antimongehalt und je weniger Kupfer vorhanden ist, versetzt man sie nach dem Abkühlen mit etwas heißem Wasser und einer größeren Menge Ammoniumoxalat, läßt langsam erkalten und filtriert den Niederschlag von Bleisulfat ab. In dem Filtrate bestimmt man das Zinn direkt in der bekannten Weise (siehe „Zinn" S. 295), indem man die auf 180 ccm verdünnte Lösung heiß elektrolysiert."

„Sind noch andere Metalle (Antimon, Kupfer, Zink etc.) vorhanden, so verfährt man folgendermaßen: Die mit Schwefelsäure aufgeschlossene, erkaltete Probe wird mit heißem Wasser verdünnt und, nachdem sich der Niederschlag in der Hitze abgesetzt hat, filtriert und mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen; der Niederschlag wird mit dem Filter geglüht und verascht und als $Pb\,SO_4 + Sn\,O_2 + Sb\,O_2$ gewogen. Im Filtrate bestimmt man Kupfer, Eisen, Kadmium, Zink etc. wie gewöhnlich. In einer zweiten Probe verfährt man ebenso, löst aber den Niederschlag von Blei, Zinn und Antimon in heißer verdünnter Salzsäure, filtriert vom Bleisulfat nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure in der Kälte ab und fällt im Filtrate das Antimon mittels Eisendrahtes, wobei man in derselben Weise verfährt, wie bei den bleifreien Legierungen (siehe oben) angegeben ist. Das Zinn ergibt sich dann aus der Differenz; doch kann man es natürlich noch aus dem Filtrate vom metallischen Antimon mit Schwefelwasserstoff ausfällen und direkt bestimmen."

„Für sehr stark kupferhaltige Legierungen ist die Methode nicht mit Vorteil anwendbar, da die Schwefelsäure nicht schnell genug auf diese Legierungen einwirkt."

f) Bleibestimmung. Im Altmetallhandel wird Weißmetall gewöhnlich nach dem Bleigehalt bewertet, mit hohem Bleigehalte niedrig und umgekehrt. 1 g feine Späne werden in einem Bechergläschen mit 15 ccm rauchender Salzsäure gelinde erwärmt und ab und zu ein Tropfen starke Salpetersäure hinzugefügt. Man läßt nach der Auflösung erkalten, fällt dann das $Pb\,Cl_2$ durch das 3-fache Volumen absoluten Alkohols unter Umrühren aus, filtriert es nach 24 Stunden ab und bestimmt es, wie S. 275 beschrieben wurde. Im Filtrate vom $Pb\,Cl_2$ scheidet sich beim Zusatz von Schwefelsäure eine sehr kleine Menge $Pb\,SO_4$ aus, die vernachlässigt oder bestimmt werden kann.

Anmerkung. Barren, sogar Platten von Weißmetallen sind nicht homogen! Zur Probenahme (s. S. 111) lasse man mehrere Barren oder Platten mit einem kleinen Bohrer vollständig durchbohren und wäge von den gut durchgemischten feinen Spänen ab.

Oder man durchsägt die Blöcke oder Barren in der Diagonale, mischt die Späne und verfährt, wie S. 112 angegeben.

4. Zinnhärtlinge, Eisensauen von der Zinngewinnung, enthalten bis zu 31 Proz. Zinn, außerdem Fe, Sb, As, Mo, Wo, Pb, Al, Cu etc. Zur annähernden Zinnbestimmung löst man 1 g des fein zerkleinerten Materials in Salzsäure und $KClO_3$, übersättigt die etwas verdünnte Lösung mit Ammoniak, setzt reichlich Schwefelammonium hinzu, digeriert längere Zeit, filtriert, fällt Sn, Sb, As (nebst Mo und Wo), trennt, wie oben beschrieben ist, und erhält schließlich eine durch etwas WoO_3 und MoO_3 verunreinigte Zinnsäure. Den Gang einer genauen Analyse von Zinnhärtlingen beschreiben R. Fresenius und E. Hintz in der Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1885, S. 412 u. f.

5. Phosphorzinn. Dasselbe kommt in dunkelgrauen Blöcken in den Handel, die auf dem Bruche ein krystallinisches, stengelig-blättriges Gefüge zeigen und einen P-Gehalt bis zu 10 Proz., gewöhnlich 4 Proz. besitzen; es dient als Zusatz bei der Herstellung von Phosphorbronze.

0,5 g feine Bohrspäne werden in einem geräumigen Becherglase mit 15 ccm rauchender Salzsäure übergossen, in der man durch Schütteln in der Kälte reichlich $KClO_3$ aufgelöst hat. Man schwenkt das Glas um, trägt noch etwas festes $KClO_3$ ein, erwärmt gelinde, verdünnt zu 200 ccm, fällt durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Zinn als Sulfid, erwärmt das Glas $1/2$ Stunde im kochendem Wasserbade, filtriert ab und wäscht mit stark verdünntem H_2S-Wasser aus, dem man Ammoniumacetat und Essigsäure zugesetzt hat. Das getrocknete Sulfid wird möglichst vom Filter gebracht, das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, das SnS_2 dazu gebracht, mit kleiner Flamme erhitzt und der Rückstand nach dem Verglimmen stark geglüht, zuletzt mit Zusatz eines Stückchens Ammoniumkarbonat. Die erhaltene Zinnsäure wird gewogen. Das Filtrat wird bis zu einem Volumen von etwa 30 ccm eingedampft und nach dem Zusatz von Magnesiamischung mit Ammoniak stark übersättigt. Nach 6 Stunden wird das Ammoniummagnesiumphosphat abfiltriert, mit verdünntem Ammoniak (1 : 2) ausgewaschen, getrocknet, vom Filter gebracht, das am Filter Haftende in erwärmter schwacher Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel abgedampft, das getrocknete NH_4-Mg-Phosphat zugesetzt, ganz allmählich über der Bunsenflamme erhitzt und schließlich 2 Minuten bedeckt über dem Gebläse geglüht. Das so erhaltene Magnesiumpyrophosphat wird gewogen. $Mg_2P_2O_7 \times 0{,}2784 = P$.

Zur Phosphorbestimmung schließt Hempel (Berl. Ber. 1889, 2478) einige dcg im Chlorstrome auf, läßt die Chloride in einer kleinen Vorlage durch 10 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) absorbieren, spült die Vorlage mit einer Mischung von 1 Vol. starker Salpetersäure und 2 Vol. Wasser aus und fällt die Phosphorsäure durch Molybdänsäurelösung, wie dies S. 234 (Phosphorkupfer) beschrieben wurde.

6. Zinnkrätze und Zinnasche. Die beim Verzinnen von Eisen (Weißblechfabrikation), Kupfer, Messing und Bronze auf feurig-flüssigem Wege fallenden Aschen oder Krätzen enthalten viel Zinn (als Oxydul, Oxyd und Metall), ferner Eisenoxyd und Kupferoxyd, vermischt mit Koks und Salmiak.

Nach L. Rürup (Chem. Ztg. 1896, 406) wird eine Durchschnittsprobe im Gewicht von 500 g nach Kerls Vorschrift[1]) mit 100 g Weinstein, 400 g Soda und 60 g Kreide innig gemischt in einen entsprechend großen hessischen Tiegel gebracht, eine Decke von Soda und 100 g Borax gegeben, der Tiegel in das Koksfeuer eines gutziehenden Windofens gestellt und seine Beschickung in einer halben Stunde (oder etwas mehr) dünnflüssig eingeschmolzen. Der Tiegel wird dann aus dem Ofen genommen, in ein passendes Gestell gesetzt und darin in 20 Minuten durch Luftkühlung mittels eines Wasserstrahlgebläses so weit abgekühlt, daß man ihn zur vollständigen Abkühlung in kaltes Wasser stellen kann. Man zerschlägt dann den Tiegel, reinigt den Metallkönig von der anhaftenden Schlacke und wägt ihn. Darauf bohrt man den König an mehreren Stellen an, wägt 1 g Späne ab, zerlegt sie mit Salpetersäure (s. „Bronzeanalyse"), scheidet die Zinnsäure ab, dampft das Filtrat davon mit Schwefelsäure ab und fällt das Kupfer elektrolytisch. Die getrocknete Zinnsäure wird geglüht und gewogen. (Nach der von R. gegebenen Vorschrift erhält man stark eisenhaltige Zinnsäure — im vorliegenden Fall zu übersehen.)

W. Witter, Hamburg, entnimmt von gestampften und gesiebten Zinnaschen und Krätzen eine Durchschnittsprobe von 25 g im Verhältnis des Groben zum Feinen, mischt mit 5 Proz. Kohlenstaub und verschmilzt mit Cyankalium (50—100 g?) in einem in den Windofen gestellten Tiegel. Von dem gewogenen König werden Bohrspäne entnommen und der Zinngehalt darin analytisch bestimmt.

7. Zinndrofs (das durch längeren Gebrauch zur Verzinnung von Kupfer u. s. w. auf feurigem Wege entstandene, stark verunreinigte Zinn) enthält Kupfer, Zink, Eisen etc. Bei der Erneuerung des Bades wird diese Legierung ausgeschöpft und in Barren gegossen. Zur Untersuchung bohrt man mehrere Barren durch, wägt 1 g ein und verfährt

[1]) Metallurgische Probierkunst, 2. Aufl., S. 482.

ie bei einer Bronzeanalyse; ein höherer Eisenoxydgehalt der geglühten innsäure gibt sich an der bräunlichen Farbe zu erkennen.

8. Zinnschlacken. W. Witter schmilzt 1 g des sehr feinen ulvers mit 5 g Ätznatron im Nickeltiegel, löst die Schmelze in Wasser, äuert die Lösung mit Salzsäure an, fällt das Sn durch Schwefelwasserstoff, filtriert, wäscht aus, löst das SnS_2 in Schwefelammonium, filtriert u. s. w. und wägt schließlich die erhaltene Zinnsäure. Bei einem Antimongehalt in der Schlacke erfolgt die Trennung vom Zinn durch Eisen nach der Methode von Tookey-Clark (s. „Weißmetallanalyse"). Sehr gute Resultate soll auch das Verfahren von Warren (Chem.-Ztg. 1893, R. S. 16) geben.

Maßanalytische Bestimmungsmethoden[1])

werden selten angewendet. In den meisten Fällen erhält man das Zinn bei der Analyse als SnO_2, SnS oder SnS_2, die schließlich als geglühte Zinnsäure gewogen werden.

Elektrolytische Zinn-Bestimmung.

(Classen, Analyse d. Elektrolyse. — Ausgew. Methoden I, S. 169. B. Neumann, Elektrolyse. — C. Engels, Berl. Ber. 28, 3187. — Heidenreich, ebend. 28, S. 1586. —)

M. Heidenreich fällt das Zinn aus der mit Oxalsäure angesäuerten, heißen Oxalat-Lösung in der verkupferten Classenschen Schale in 4—4½ Stunden als silberglänzendes, fest haftendes Metall. Man fügt zu der Lösung (ca. 150 ccm) von ungefähr 0,3 g Zinn, 4 g Ammoniumoxalat und säuert mit 9—10 g Oxalsäure an, erwärmt die Flüssigkeit auf 60—65° und elektrolysiert mit einem Strome von 1—1,5 Amp. pro 100 qcm Kathodenfläche. Das Auswaschen muß ohne Stromunterbrechung geschehen. Die Schale wird mit Wasser und Alkohol ausgespült und bei 80—90° getrocknet.

Arsen.

Die im Handel vorkommenden Arsenverbindungen (Arsenikalien) werden nur zum kleinsten Teile direkt aus Arsenerzen gewonnen; sie entstammen in überwiegender Menge der beim Rösten arsenhaltiger Erze als Nebenprodukt in den Giftkanälen gewonnenen rohen arsenigen Säure (Giftmehl).

---

[1]) Fresenius, Quant. Analyse, Bd. I. — Mohr-Classen, Die Titriermethode.

Eigentliche **Arsenerze** sind:

Gediegen Arsen (Scherbenkobalt, Fliegenstein), oft Antimon und Silber, sowie wenig Eisen, seltener Nickel und Kobalt enthaltend.

Arsenkies (Mißpickel, Arsenopyrit), $Fe S_2 + Fe As_2$, mit 46 Proz. Arsen, 34,4 Proz. Eisen und 19,6 Proz. Schwefel. Begleitet sehr häufig Zinnstein, Schwefelkies, Kupferkies, Bleiglanz, Blende, Fahlerz etc.

Arsenikalkies, Arsenikeisen, Leukopyrit, $Fe As_2$, mit 72,8 Proz. Arsen und Lillingit, $Fe_2 As_3$ mit 66,8 Proz. Arsen. Führt nicht selten etwas Gold; das Reichensteiner Erz enthält 0,0022—0,0024 Proz. Gold.

Die natürlichen Sulfide des Arsens, Realgar ($As S$) und Auripigment ($As_2 S_3$), werden direkt verwendet.

Ausserdem findet sich Arsen in vielen anderen Erzen (Speiskobalt, Kupfernickel etc.) und wird bei deren Verhüttung zum Teil gewonnen.

Zur Untersuchung gelangen: Arsenerze, Arsen, Giftmehl, weißes, gelbes und rotes Arsenikglas. Von besonderer Wichtigkeit ist der Nachweis des Arsens in Farben etc. und den rohen Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure) des Handels.

Über trockene oder dokimastische Proben (vgl. Kerl, Probierbuch 2. Aufl., S. 155ff.). Diese bezwecken die Bestimmung der aus Erzen gewinnbaren Mengen von Arsen, arseniger Säure oder Arsenschwefelverbindungen.

1. Gewichtsanalytische Methoden.

Man bestimmt das Arsen als Trisulfid ($As_2 S_3$), Pentasulfid ($As_2 S_5$), Magnesiumpyroarsenat ($Mg_2 As_2 O_7$) und als Silberarsenat ($Ag_3 As O_4$). Die Bestimmung als wasserhaltiges Ammoniummagnesiumarsenat ist nicht empfehlenswert.

a) Als Trisulfid, $As_2 S_3$, kann man das Arsen aus Lösungen der arsenigen Säure (z. B. in Salzsäure) abscheiden, wenn keine den Schwefelwasserstoff oxydierenden Substanzen zugegen sind. Eine solche Lösung erhält man z. B. durch Abdestillieren des Arsens als $As Cl_3$ (siehe Bd. I, S. 285 und Bd. II, S. 90) und Kondensieren des Destillats ($As Cl_3$ und $H Cl$ in luftfreiem Wasser. Durch sofortiges Einleiten von Schwefelwasserstoff wird alles Arsen als $As_2 S_3$ gefällt; beigemischte Spuren von Schwefel kann man dem mit Wasser ausgewaschenen Niederschlage, der auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt wurde, durch heißen Alkohol entziehen. Man trocknet bei 100—110° C. bis zur Gewichtskonstanz und wägt. $As_2 S_3 \times 0,6093 =$ Arsen.

Kleine Mengen von $As_2 S_3$ löst man in Ammoniak, dampft die Lösung ab, oxydiert den Rückstand mit rauchender Salpetersäure und bestimmt die gebildete $As_2 O_5$ als $Mg_2 As_2 O_7$ oder $Ag_3 As O_4$ (siehe unten).

b) Als Pentasulfid, As_2S_5, bestimmt man das Arsen, wenn man es (zur Trennung von Zinn und Antimon, siehe S. 288) aus der Lösung des schwefelarsenhaltigen Niederschlags in Salzsäure und $KClO_3$ nach reichlichem Zusatz starker Salzsäure in der Kälte durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt hat. Es wird auf einem getrockneten Asbestfilter (Goochtiegel) gesammelt, mit starker und H_2S-haltiger Salzsäure, dann mit kochendem Wasser und zuletzt mit heißem absolutem Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100—110° C. bis zur Gewichtskonstanz, gewogen. $As_2S_5 \times 0,4834 =$ Arsen.

Nach Fred. Neher (Zsch. analyt. Chem. 1893, 45) soll die betreffende Lösung (zur Trennung des Arsens von Sb, Bi, Pb etc.) auf 1 Volumen Wasser 2 Volumina rauchende Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,20 enthalten; ein noch höherer Gehalt an Salzsäure beschleunigt die Ausfällung, die sich durch einen flotten Strom von Schwefelwasserstoff gewöhnlich in 1 Stunde bewirken läßt. Erwärmung ist zu vermeiden; nach dem Zusatze der starken Salzsäure wird die Lösung zweckmäßig abgekühlt. Ganz sicher ist die Fällung beendet, wenn die in einem verkorkten Kolben befindliche Flüssigkeit nach 2 Stunden noch stark nach Schwefelwasserstoff riecht. (Über die Benutzung des Goochtiegels siehe Bd. I, S. 31.)

Bei Gegenwart von $SnCl_4$ soll sich mit dem As_2S_5 eine zinnhaltige Verbindung abscheiden, die in Salzsäure ganz unlöslich ist.

Als Bestimmungsmethode wurde das vorstehende Verfahren zuerst von Le Roy W. McCay publiziert (Zsch. analyt. Ch. **26**, 635).

As_2S_3 und As_2S_5 können auf dem Filter durch Übergießen mit einer erwärmten Mischung von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gelöst werden; aus der abgekühlten Lösung fällt man die Arsensäure wie gewöhnlich durch Zusatz von Magnesiamischung, Ammoniak und Alkohol. Man kann jetzt leicht vollständig reines Wasserstoffsuperoxyd erhalten, in erster Linie von E. Merck in Darmstadt.

c) Als Ammoniummagnesiumarsenat wird das Arsen sehr häufig abgeschieden und (bei Gegenwart von Weinsäure) auch von Antimon und Zinn geschieden. Man löst die Schwefelverbindungen des Arsens, Antimons und Zinns durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure und $KClO_3$ (As_2S_3 und As_2S_5 werden mit rauchender Salpetersäure behandelt) und steigert die Temperatur nicht so weit, daß der ungelöst bleibende, beinahe weiße Schwefel schmilzt. Wenn Sb und Sn zugegen sind, setzt man etwas Weinsäure zu der Lösung, verdünnt etwas, filtriert durch ein kleines Filter in ein Becherglas und wäscht das Filter mit wenig Wasser aus.

Dann setzt man eine hinreichende Menge Magnesiamischung hinzu (bereitet durch Auflösung von 110 Teilen krystallisiertem Chlormagnesium und 140 Teilen Salmiak in 1300 Teilen Wasser und 700 Teilen konzentriertem Ammoniak), übersättigt stark mit Ammoniak, setzt

$^1/_4$ des Volumens absoluten Alkohol zu, rührt um und läßt bedeckt 48 Stunden unter einer Glasglocke stehen. Auf Kosten der Genauigkeit, aber ohne bedeutenden Fehler kann man schon nach 6—12 Stunden abfiltrieren und mit einer Mischung von 2 Volumen starkem Ammoniak mit 2 Volumen Wasser und 1 Volumen Alkohol auswaschen. Von dem im Luftbade getrockneten Filter bringt man die Substanz so weit wie möglich herunter auf Glanzpapier, setzt das Filter wieder in den Trichter, übergießt es mit heißer verdünnter Salpetersäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel ab, bringt die Substanz in den Tiegel, legt den Deckel auf und erhitzt zur Verflüchtigung von Ammoniak und Wasser bei langsam bis zur dunklen Rotglut steigender Temperatur; dann nimmt man den Deckel ab, erhitzt zum Glühen, zuletzt über einem „Blaubrenner" oder Bunsenbrenner mit großer Flamme. (Wenn der Tiegel mit aufgelegtem Deckel geglüht wird, kann eine sehr starke Arsenverflüchtigung, veranlaßt durch die reduzierenden Verbrennungsgase, stattfinden!) Der noch über 100° heiße Tiegel wird in einen Schwefelsäureexsikkator gestellt und nach einer halben Stunde bedeckt gewogen. $Mg_2As_2O_7 \times 0{,}4828 =$ Arsen.

d) Bestimmung als Silberarsenat, Ag_3AsO_4. Versetzt man eine chlorfreie Lösung von Arsensäure nach dem annähernden Neutralisieren mit Ammoniak mit einer Silbernitratlösung und neutralisiert dann genau mit Ammoniak, so erhält man einen chokoladenbraunen Niederschlag von Ag_3AsO_4, der sich beim Erwärmen der Lösung gut absetzt. Man sammelt das eventuell durch Dekantieren ausgewaschene Arsenat auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 100° bis zum konstanten Gewicht und wägt. $Ag_3AsO_4 \times 0{,}1621 =$ Arsen.

Auch durch Ansammeln des Arsenats in einem gewogenen Tiegel, Abdampfen des Wassers und Trocknen des Rückstandes im Luftbade kann sein Gewicht ermittelt werden; noch schneller ergibt sich der Arsengehalt, wenn man das ausgewaschene Silberarsenat in verdünnter Salpetersäure löst, zu der verdünnten Lösung etwas Ferrisulfat zusetzt und das gelöste Silber durch Titration mit einer auf Silber gestellten Rhodanammoniumlösung (Volhards Methode, siehe S. 209) bestimmt. $Ag \times 0{,}2316 = As$. — $Ag \times 0{,}3057 = As_2O_3$.

Man nimmt einen reichlichen Überschuß von Silberniträtlösung und prüft das Filtrat vom Ag_3AsO_4 durch Zusatz einiger Tropfen von verdünntem Ammoniak, wodurch keine neue braune Trübung von Ag_3AsO_4 entstehen darf. (In der schwach überneutralisierten Lösung fällt kein Ag_2O aus, weil kleine Mengen davon, nach Le Roy W. McCay, in der NH_4NO_3-haltigen Lösung löslich sind.)

Wegen des hohen Molekulargewichtes und des geringen As-Gehaltes des Ag_3AsO_4 läßt Finkener kleine Mengen von Ammoniummagnesiumarsenat nach dem Trocknen in verdünnter Salpetersäure

lösen, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel abdampfen, Silbernitrat im Überschuß zusetzen und mehrfach mit je 10—20 ccm Wasser abdampfen, bis beim erneuten Zusatze von Wasser zum Abdampfungsrückstande keine Neubildung von Arsenat (bez. kein Dunklerwerden des vorhandenen $Ag_3 As O_4$) mehr beobachtet wird; dann wird durch Dekantieren mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Eine etwaige Verunreinigung des Arsenats durch Chlorsilber gibt sich beim Auflösen des gewogenen $Ag_3 As O_4$ in schwacher Salpetersäure zu erkennen; man würde entweder das Chlorsilber auf einem kleinen Filter sammeln, als Ag wägen und von dem Gewichte des unreinen Arsenats in Abzug bringen, oder, wie oben, die salpetersaure Lösung des Arsenats titrieren.

Anmerkung. Ein Chlorgehalt der betreffenden Lösung kann vorher, vor der Neutralisation mit Ammoniak, durch Zusatz von Silbernitratlösung konstatiert und das entstandene Chlorsilber abfiltriert werden. — Schwefelsäurehaltige Lösungen müssen wegen der Schwerlöslichkeit des Silbersulfats verdünnt werden.

e) Bestimmung als $As_2 O_5$ nach Bäckström (Zsch. analyt. Chem. 1892, 663 u. f.). Schwefelarsen wird durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure in $H_2 SO_4$ und $H_3 As O_4$ übergeführt, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel eingedampft, die Schwefelsäure durch vorsichtiges Erhitzen (z. B. über dem Finkener-Turme) verjagt und die zurückbleibende $As_2 O_5$ bis zur dunklen Rotglut erhitzt, wobei sie noch nicht in $As_2 O_3$ übergeht. Der heiße Tiegel wird in einen Exsikkator neben $P_2 O_5$ gestellt und späterhin schnell und bedeckt gewogen. Nach dem Wägen löst man die $As_2 O_5$ in Salzsäure und Wasser auf und prüft durch $Ba Cl_2$ auf einen Rückhalt an Schwefelsäure.

Die Schwierigkeit der Methode liegt in dem richtigen Treffen des Temperaturgrades, bei dem alle Schwefelsäure ausgetrieben ist und noch keine Reduktion der $As_2 O_5$ zu $As_2 O_3$ stattfindet; trotzdem dürfte die Methode für technische Bestimmungen, z. B. des Arsengehalts in gelbem und rotem Arsenikglas (Mischungen von Schwefelarsen mit arseniger Säure) ganz brauchbar sein.

2. Maßanalytische Methoden.

a) Für arsenige Säure. Die beste Methode ist die von Fr. Mohr, bestehend in einer Oxydation der durch $NaHCO_3$ alkalisch gemachten Lösung durch Jod bei Gegenwart von Stärkelösung als Indikator:

$$As_2 O_3 + 2 H_2 O + 4 J = As_2 O_5 + 4 HJ.$$

(Zinnoxydul und antimonige Säure dürfen nicht zugegen sein; ihre mit Seignettesalz versetzte und dann mit $NaHCO_3$ alkalisch gemachte Lösung kann ebenfalls mit Jodlösung titriert werden.) Vgl. auch oben S. 90.

Über Bereitung und Titerstellung der Jodlösung vgl. Bd. I, S. 131.

Die zu titrierende Lösung (z. B. von Giftmehl oder Flugstaub etc.) enthält zweckmäßig 0,1 g As_2O_3; sie wird mit Sodalösung neutralisiert, dann mit 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von $NaHCO_3$ (hergestellt aus dem käuflichen, durch Abspülen mit Wasser von anhaftender Soda befreiten Salz) versetzt, Stärkelösung zugefügt und titriert. Alkalische Lösungen werden vorher mit Salzsäure schwach angesäuert, dann mit $NaHCO_3$-Lösung versetzt u. s. w.

Lösungen von Arsensäure werden zur Austreibung der Salpetersäure mit etwas Schwefelsäure abgedampft, der Rückstand mit einem großen Überschusse gesättigter wäßriger schwefliger Säure aufgenommen, gelinde erwärmt, die schweflige Säure im Kolben vollständig fortgekocht, die Lösung abgekühlt, neutralisiert u. s. w. wie oben.

H. Nissenson und A. Mittasch (Volumetrische Bestimmung von Arsen und Antimon in Nickelspeise. Chemiker Ztg. 1904, No. 16, S. 184) titrieren in der schwefelsauren Auflösung der Sulfide Arsen und Antimon zusammen mit $^1/_{10}$N.-Kaliumbromatlösung[1]) in Gegenwart einiger Tropfen Indigolösung. Zur Antimonbestimmung wird eine zweite Probe von 1 g Gewicht mit Bromsalzsäure behandelt und zur Vertreibung des Arsens längere Zeit unter dem Abzuge erhitzt; nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt. Dieses wird dann in 50 ccm kaltgesättigter Schwefelnatriumlösung aufgelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, in eine Platinschale filtriert, siedendes Wasser zugesetzt und mit einer Stromdichte von ungefähr 1,6 A/qdm 40 Minuten elektrolysiert. Die so erhaltenen Resultate sind völlig zufriedenstellend.

b) Für Arsensäure. Die empfehlenswerteste Methode (von Baedeker und Brügelmann) beruht auf der Fällung der Arsensäure durch eine Lösung von Uranylacetat oder Uranylnitrat ($UO_2(NO_3)_2+6H_2O$) unter Ermittelung des Reaktionsendes durch eine Tüpfelprobe mit Ferrocyankaliumlösung.

Die Uranlösung soll im Liter ca. 20 g Uranoxyd enthalten. Zur Titerstellung löst man eine abgewogene Menge (etwa 0,2 g) As_2O_3 im Kolben in starker Salpetersäure unter Kochen auf, dampft ein, löst den Rückstand in Wasser, neutralisiert mit Natronlauge oder Ammoniak, macht stark essigsauer, läßt Uranlösung zu der kalten Lösung fließen, bis der größte Teil der As_2O_5 gefällt ist, erhitzt einige Minuten zum Kochen und titriert dann mit Uranlösung weiter, bis eben eine rötlichbraune Färbung mit den Tropfen von Ferrocyankaliumlösung auf der Porzellanplatte eintritt. (Da für diese Titerstellung Vorproben not-

[1]) Methode von Györy, Zsch. anal. Chem. 1893, 415. Siehe „Hartblei“ S. 267.

endig sind, tut man gut, sich eine größere Quantität von As_2O_5 oder atriumarsenatlösung herzustellen; bei der Vorprobe werden immer 2—5 ccm Uranlösung zugesetzt und dann mit Ferrocyankaliumlösung robiert.)

3. Spezielle Methoden.

a) Für Erze, Speisen, Abbrände etc. (vgl. auch Bd. I, S. 282 ff.).

α) Man löst 1 g der sehr fein gepulverten Substanz in Königswasser oder in Salpetersäure und Weinsäure, verdünnt die Lösung, fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, extrahiert den Niederschlag mit heißer Schwefelkaliumlösung, fällt aus der erhaltenen Lösung die Schwefelverbindungen von As (Sb u. Sn?) mit verdünnter Schwefelsäure, behandelt mit Salzsäure und $KClO_3$, fällt aus der mit Weinsäure versetzten, verdünnten Lösung das Arsen durch Magnesiamischung (siehe 1 c), Ammoniak und Alkohol und wägt schließlich als $Mg_2As_2O_7$. Aus dem Filtrate läßt sich Antimon und Zinn bestimmen, wie unter „Weißmetallanalyse" beschrieben ist.

b) Verfahren der Freiberger Hüttenwerke von F. Reich und Th. Richter für rohe und geröstete Erze: 0,5—1 g Substanz wird in einem geräumigen Porzellantiegel mit Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) übergossen, ein Uhrglas aufgelegt, auf dem Sandbade erhitzt, nach der Zersetzung das Uhrglas abgenommen und der Tiegelinhalt auf dem Sandbade eingedampft. Dann setzt man das 3-fache Gewicht reine (chlorfreie) entwässerte Soda und ebensoviel Salpeter hinzu und erhitzt über dem Brenner oder sehr bequem in der Muffel bis zum ruhigen Fließen der Schmelze. Die erkaltete Masse wird mit heißem Wasser ausgezogen, die Lösung mit Salpetersäure neutralisiert, die CO_2 durch Erwärmen ausgetrieben, Silbernitratlösung zugesetzt, mit Ammoniak im ganz kleinen Überschusse versetzt und dadurch die Arsensäure (nach Methode 1 d) als Ag_3AsO_4 gefällt. Der getrocknete Niederschlag wird vom Filter gebracht, das Filter auf einem Ansiedescherben verascht, die Substanz und etwa 10—20 g Probierblei zugesetzt, angesotten und der erhaltene Werkbleikönig auf der Kapelle abgetrieben (siehe „Silber", Ansiedeprobe, S. 116). Aus dem Gewicht des erhaltenen Silberkornes ergibt sich das in der Einwage enthaltene Arsen. 100 Tl. Silber entsprechen 23,16 Tl. Arsen bezw. 30,57 Tl. As_2O_3.

Pearce kocht die mit Salpetersäure angesäuerte wäßrige Lösung der Schmelze, neutralisiert nach der Abkühlung mit Ammoniak, filtriert etwa ausgefallene Tonerdeverbindungen ab, fällt nach 1 d), löst das Ag_3AsO_4 in verdünnter Salpetersäure und titriert das Silber nach Volhard.

Rohe Erze können auch mit dem 10-fachen Gewichte der Mischung gleicher Teile Soda und Salpeter gemischt und mit einer starken Lage davon bedeckt geschmolzen werden.

c) Schmelzen des Erzpulvers mit dem 6-fachen Gewichte der Mischung gleicher Teile Soda und Schwefel, Auslaugen der Schmelze mit heißem Wasser u. s. w. wird seltener ausgeführt, gewöhnlich nur, wenn Blei, Kupfer, bezw. Antimon und Zinn in der Probe außer Arsen bestimmt werden sollen.

d) Abbrände werden nach einer der vorstehenden Methoden untersucht, oder zweckmäßiger, aus ihrer Lösung in Königswasser nach dem Eindampfen durch Zusatz von Eisenchlorür, rauchender Salzsäure und Abdestillieren, alles Arsen als Chlorür (siehe S. 226) verflüchtigt und in dem Destillate das Arsen als $As_2 S_3$ (analytische Methode 1a) bestimmt, oder nach Fr. Mohr (maßanalytische Methode 2a) titriert.

e) Maßanalytische Bestimmung des Arsens in Erzen etc. nach F. W. Boam (Zsch. analyt. Ch. 1891, 618). 1—1,5 g der feingepulverten Substanz wird mit 20—25 ccm starker Salpetersäure erhitzt und die Lösung zur Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit 30 ccm starker Natronlauge (30-proz.) übergossen, einige Minuten gekocht, etwas Wasser zugesetzt, filtriert und das Filtrat zu 250 ccm verdünnt. 25 ccm dieser Lösung werden mit 50-proz. Essigsäure, in der 10 Proz. Natriumacetat gelöst sind, angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit Uranacetatlösung (maßanalytische Methode 2b, S. 300) titriert. Boam benutzt eine Uranlösung, von der 1 ccm 0,00125 g Arsen entspricht, hergestellt durch Auflösen von 17,1 g reinem Uranylacetat in 15 ccm starker Essigsäure und Wasser und Auffüllen der Lösung zu 2 Litern.

Die Methode ist für alle durch Salpetersäure zersetzbaren Erze (Ausnahmen sind Verf. nicht bekannt) anwendbar; etwa entstandenes Ferriarsenat wird durch Kochen mit einem stärkeren Überschusse von Natronlauge vollständig zersetzt.

f) Arsen-Erze (Scherbenkobalt, Arsenkies, Arsenikalkies) und Speisen werden nach H. Nissenson und F. Crotogino (Chem.-Ztg. 1902, S. 847) durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. „5 g der möglichst feingeriebenen und bei 100° getrockneten Speise werden mit 15 ccm konz. Schwefelsäure im Rundkolben oder einem kleinen Erlenmeyer, den man mit einem Trichterchen zudeckt, übergossen und so lange erhitzt, bis das metallische Aussehen der Speise verschwunden ist; man erreicht dies je nach der Temperatur, der Natur und der Feinheit der Substanz in $^1/_2$ bis höchstens 3 Stunden. Man läßt dann erkalten und fügt heißes Wasser zu (beim Zufügen von kaltem Wasser scheidet sich leicht arsenige Säure ab), läßt absitzen und filtriert. In das siedend heiße Filtrat leitet man einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff ein, bis sich der Niederschlag zusammenballt, was meist in etwa 10 Minuten geschehen ist, filtriert in einen 0,5 l-Kolben und wäscht

mit heißem Wasser gut aus. Das Filtrat kocht man zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs auf, versetzt zur Oxydation des Eisens mit einer genügenden Menge von Ammoniumpersulfat oder Wasserstoffsuperoxyd, fügt 200 ccm Ammoniak hinzu und füllt nach nochmaligem Aufkochen und Wiedererkalten zu $^1/_2$ l auf. Dann filtriert man 100 ccm der Lösung durch ein trockenes Filter ab und fällt in der üblichen Weise das Nickel und Kobalt elektrolytisch, indem man die auf ca. 180 ccm verdünnte Lösung heiß in einer Classenschen Schale mit einer Stromdichte von 1 A. auf 100 qcm je nach der Menge des vorhandenen Nickels (Kobalts) 1—2 Stunden elektrolysiert. Den H_2S-Niederschlag löst man in Salzsäure und $KClO_3$, verjagt das Chlor, füllt zu $^1/_2$ l auf, filtriert 100 ccm ab, neutralisiert diese nach Zusatz von Weinsäure mit Ammoniak und fällt mit Magnesiamischung das Arsen als Ammoniummagnesiumarsenat. Im Filtrate bestimmt man das Kupfer, wenn seine Menge sehr gering ist, kolorimetrisch. Bei größeren Mengen säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und fällt in der Siedehitze mit Natriumthiosulfat, wäscht mit kochendem Wasser aus, trocknet, verascht, glüht und wägt das CuO." Ist Antimon vorhanden, so digeriert man den H_2S-Niederschlag nach dem Entfernen des Schwefelwasserstoffs mit Ammoniumkarbonatlösung zur Abtrennung des Arsens, extrahiert den Rückstand mit 20 ccm konz. Schwefelnatriumlösung und fällt aus dieser Lösung das Antimon elektrolytisch (siehe S. 307). Zur Bestimmung von Kupfer, bezw. auch Wismut und Kadmium werden die auf dem Filter verbliebenen Schwefelmetalle mit Salpetersäure gelöst u. s. w. — Das Aufschließen mit konz. Schwefelsäure eignet sich auch ganz vorzüglich für Schwefelkies, Kupferkies, gemischte Zink-Bleierze u. a. m.

b) Für Arsen oder Fliegenstein. Dieses Hüttenprodukt kann durch bei der Sublimation mitgerissene Arsenkiespartikelchen verunreinigt sein. Spuren von Schwefel weist man durch Lösen in Königswasser, Abdampfen, wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure und Fällung der heißen und verdünnten salzsauren Lösung durch $BaCl_2$-Lösung nach. Eisen findet man als wägbares FeS, wenn man einige g der Probe, mit dem gleichen Gewichte Schwefel gemischt, im Roseschen Tiegel im Wasserstoffstrome allmählich bis zum starken Glühen erhitzt und den Tiegel im Wasserstoffstrome erkalten läßt.

Ein Silbergehalt im natürlichen, gediegenen Arsen wird durch die Ansiedeprobe und Kupellation (siehe S. 116 u. 125) bestimmt.

c) Für rohe arsenige Säure (Giftmehl) und Flugstaub. Etwa 0,5 g Substanz wird im Kolben durch fortgesetztes Kochen in überschüssiger Kalilauge gelöst, die gewöhnlich durch Ruß, Sand, Eisenoxyd etc. getrübte Lösung wird nach dem Abkühlen zu annähernd 100 ccm verdünnt und durch tropfenweise zugesetzte Salzsäure ganz schwach angesäuert. Dann setzt man 50 ccm einer kaltgesättigten Lösung

von reinem $NaHCO_3$ hinzu, verdünnt zu 500 ccm, entnimmt davon 25 ccm und titriert die arsenige Säure nach dem Verfahren von Fr. Mohr (maßanalytische Methode 2a).

Das Arsenmehl des Handels ist nahezu reine As_2O_3, meist nur durch eine minimale Menge Flugasche (von der Feuerung des Röstofens) und durch Spuren von Schwefelarsen verunreinigt. Beide erkennt man bei der Auflösung in heißer Salzsäure, wobei Schwefelarsen sich in Flocken abscheidet. Beim vorsichtigen Sublimieren aus einer Porzellanschale gibt S-haltiges Arsenmehl im Anfange einen rötlich gefärbten Anflug auf der als Deckel benutzten Schale.

Weißes Arsenikglas ist nahezu chemisch reine As_2O_3.

d) Für künstlich hergestelltes Realgar (rotes Arsenglas) *und Auripigment* (gelbes Arsenglas). Diese entsprechen in ihrer Zusammensetzung den natürlichen S-Verbindungen (As S bezw. As_2S_3) nur annähernd, namentlich das gelbe Arsenglas enthält viel arsenige Säure. Verunreinigungen (Erzpartikel etc.) bleiben beim Kochen der feingepulverten Substanzen mit Kalilauge und Schwefel ungelöst zurück. Zur Schwefelbestimmung löst man 0,1—0,2 g Substanz in Königswasser und behandelt die Lösung weiter, wie S. 303 unter „2", Arsen, beschrieben wurde. Zur Arsenbestimmung kocht man eine kleine Einwage mit starker Salpetersäure ein, löst den Rückstand in Wasser, fällt die As_2O_5 durch Magnesiamischung (Methode c, S. 297) oder titriert sie mit Uranlösung (Methode b, S. 300). Erdige Verunreinigungen bleiben bei der Verflüchtigung einiger g im Glühschälchen zurück.

e) Aus Fuchsin, Fuchsinrückständen und arsenverdächtigen Farben destilliert man das Arsen als $AsCl_3$ ab, indem man eine Mischung der Substanz mit Eisenvitriol und viel Kochsalz in einem sehr geräumigen Kolben mit reiner (arsenfreier) Schwefelsäure übergießt, den Kolben auf dem Sandbade erwärmt und die Dämpfe durch eine gut gekühlte Kühlschlange verdichtet. (Von den sehr arsenreichen Fuchsinrückständen genügt eine kleine Einwage.) In dem Destillate bestimmt man das Arsen als As_2S_3 (gewichtsanalytische Methode a), oder man titriert nach dem Verfahren von Mohr (maßanalytische Methode 2a, S. 299).

f) Für rohe Salzsäure und Schwefelsäure des Handels. Arsenhaltige Säuren entwickeln bei der Benutzung zum Abbeizen von Eisen, bei der Herstellung von Wasserstoff, der Fabrikation von Chlorzink aus Zinkaschen u. s. w. entsprechende Mengen des furchtbar giftigen Arsenwasserstoffs und verursachen häufig schwere Erkrankungen und Todesfälle. Prauss fand im russischen Handel enorm stark verunreinigte Säuren, Schwefelsäure mit bis zu 120 g Arsen in 100 kg und Salzsäure, die bis zu 520 g Arsen in 100 kg enthielt! Zur Bestimmung des Arsengehaltes entwickelt Prauss mittels arsenfreien Zinks und der zu

ersuchenden (verdünnten) Säure mit Arsenwasserstoff beladenen Wasserff, leitet das Gas durch eine Reihe von Waschflaschen, die mit einer gemesіen Menge titrierter neutraler Silberlösung beschickt sind, und titriert nach m Versuche das noch in Lösung befindliche Silber im Filtrate vom ausschiedenen Metalle mit Rhodanammoniumlösung (nach Volhard) zurück.

Die Umsetzung von $As H_3$ mit $Ag NO_3$ ist folgende:

$$12 Ag NO_3 + 3 H_2 O + 2 As H_3 = 12 Ag + 12 H NO_3 + As_2 O_3 .$$

Prauss erhielt nach seinem Verfahren für technische Zwecke hinichend genaue Resultate, z. B. 0,10 Proz. statt 0,12 Proz. durch Geichtsanalyse.

Natürlich kann man auch das Arsen durch längeres Einleiten von inem Schwefelwasserstoff (aus CaS oder Na_2S und reiner Salzsäure zw. Schwefelsäure entwickelt) aus den verdünnten und mäßig erwärmten uren als Schwefelarsen ausfällen und genau bestimmen. Vgl. auch Bd. I, 388.

*g) **Schrot*** (Hagel, Arsenblei) siehe unter „Blei" S. 270.

Nachweis des Arsens.

In vielen Erzen und Hüttenprodukten ist Arsen in erheblicher nge enthalten und leicht durch Lötrohrversuche nachzuweisen, nämlich rch das Auftreten eines knoblauchähnlichen Geruchs beim Erhitzen r Probe durch die Lötrohrflamme auf der Kohle und durch die Bilng des metallisch glänzenden, schwarzbraunen Arsenspiegels beim hmelzen der mit Soda und Cyankalium gemischten Substanz im einitig geschlossenen Glasröhrchen. Viel schärfer sind die Proben auf ssem Wege, namentlich die bekannte Marshsche Probe, für deren usführung man nur vollkommen reine, besonders geprüfte Reagenn benutzen darf. Hierbei ist zu beachten, daß Glasgefäße manchmal s arsenhaltigem Glase hergestellt sind. Warren (Chem. News 60, 187) npfiehlt für die Benutzung im Marshschen Apparate an Stelle von Zink s stets arsenfreie Magnesium zu verwenden. Vgl. Bd. I, S. 367 ff.

Die auf Arsen zu prüfende Substanz wird zweckmäßig in gelinder ärme mit reiner 25-proz. Salzsäure und etwas $K Cl O_3$ digeriert, die haltene Lösung in einen vereinfachten Marshschen Apparat (siehe onzeanalyse, Prüfung der unreinen Zinnsäure, S. 242) gebracht, darin t reinem Zink Wasserstoff entwickelt, derselbe angezündet und eine rzellanplatte in die Flamme gehalten. Die schwarzbraunen, glänzenden senflecken verschwinden sofort beim Betupfen mit Eau de Javelle. r Unterscheidung von Antimonflecken löst G. Denigés (Zsch. lyt. Ch. 1891, 263) die Flecken in einigen Tropfen Salpetersäure, ärmt die Lösung und setzt dann 4—5 Tropfen der nach seiner Anе bereiteten Molybdänlösung hinzu. Bei Gegenwart von $^1/_{100}$—$^1/_{50}$ mg

Arsen bildet sich sofort etwas gelbes Ammonium-Arsen-Molybdat, dessen reguläre Krystalle unter dem Mikroskope ein sehr charakteristisches Aussehen besitzen. Man beobachtet sie am besten im Polarisationsmikroskope bei gekreuzten Nicols.

Bringt man in eine salzsaure Antimon- und Arsenlösung reines Eisen (elektrolytisch abgeschiedenes oder aus ganz reinem Fe_2O_3 durch Wasserstoff reduziertes), so entwickelt sich nur Arsenwasserstoff: das Antimon wird quantitativ als solches zusammen mit einer erheblichen Menge Arsen in der Lösung abgeschieden. Thiele (Ann. Chem. **265**, 55) benutzt dieses Verhalten zum Nachweis geringer Mengen Arsen neben viel Antimon. Während in einer Arsenlösung sich durch AsH_3-Entwickelung mittels reinen Eisens 0,1—0,15 mg Arsen nachweisen lassen, wird die Reaktion sehr viel empfindlicher, wenn man in den Apparat allmählich 2—3 ccm einer konzentrierten Lösung von Antimonoxychlorid in Salzsäure von 1,124 spez. Gew. einfließen läßt. (Zur qualitativen Prüfung pharmazeutischer Antimonpräparate auf einen Arsengehalt scheint dieses Verfahren besonders geeignet zu sein.) Schwedische Handelschemiker (Zsch. analyt. Ch. 1895, 88) untersuchen nach einer Vereinbarung mit Wasserfarben bedruckte oder bemalte Tapeten, Jalousien etc., indem sie ein 200 qcm großes Stück des betr. Stoffes zerschnitten in einem Kolben von 300 ccm Inhalt nach dem Zusatze von 2 g arsenfreiem Eisenvitriol mit 50—80 ccm reiner Salzsäure (1,18 bis 1,19 spez. Gew.) übergießen und das Arsen als $AsCl_3$ abdestillieren. Das aus dem Destillate erhaltene As_2S_3 wird in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung mit 0,02 g Na_2CO_3 auf einem Uhrglase verdunstet, der Rückstand mit 0,3 g einer Mischung von Na_2CO_3 und KCy zusammengerieben, die Mischung in eine Kugelröhre (Durchmesser der Kugel 2 cm) gebracht, durch Erhitzen der Kugel daraus Arsen im Kohlensäurestrome verflüchtigt und in dem direkt an die Kugel sich anschließenden Röhrchen (von 1,5—2 mm lichter Weite) als Arsenspiegel verdichtet. Wenn so ein teilweise undurchsichtiger Arsenspiegel erhalten wird, darf die betr. Ware nach schwedischem Gesetz nicht in den Verkehr gebracht werden. (Ausführlich beschrieben ist der Nachweis von Arsen Bd. I, S. 369 ff.)

Antimon.

Das Metall (Regulus), die geschmolzene Schwefelverbindung Sb_2S_3 (Antimonium crudum) und die zahlreichen Antimonpräparate werden fast ausschließlich aus dem häufigst vorkommenden Antimonerze, dem Antimonit (Grauspießglanzerz, Antimonglanz), Sb_2S_3, mit 71,7 Proz. Antimon, gewonnen bezw. dargestellt. Als eigentliche Antimonerze sind noch

zu erwähnen: die Antimonblüte (Valentinit und Senarmontit), Sb_2O_3 und der Antimonocker (Cervantit Sb_2O_3, Sb_2O_5 und Stiblith Sb_2O_3, $Sb_2O_5 + 2 H_2O$). Aus antimonhaltigen Blei- und Kupfererzen wird im Hüttenbetriebe Hartblei (Antimonblei) in großen Quantitäten erzeugt; es kommt mit sehr verschiedenen Gehalten an Antimon (bis zu 30 Proz.) in den Handel.

Häufiger untersucht werden: Erze, metallisches Antimon, Hartblei und andere antimonreiche Legierungen (Weißmetalle etc). — Die dokimastischen Proben für Erze (siehe Kerls Probierbücher) sind recht ungenau, stehen aber auf den Hüttenwerken vielfach als Betriebsproben in Anwendung. Von den gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden ist namentlich die Bestimmung des Antimons als SbO_2 und die elektrolytische Fällung als Metall aus Sulfosalzlösungen zu empfehlen; es existieren auch einige für die Praxis geeignete Titriermethoden.

A. Bestimmungsmethoden.

1. Bestimmung als SbO_2 (antimonige Säure). Das durch Ausfällung mittels Schwefelwasserstoffs oder durch Ansäuern von Sulfosalzlösungen erhaltene Schwefelantimon wird zweckmäßig mit starker Salpetersäure so lange behandelt, bis aller Schwefel oxydiert ist (Rössing, Zsch. analyt. Ch. 1902, S. 9), der Säureüberschuß durch Abdampfen entfernt, die Schwefelsäure vorsichtig verjagt und der Rückstand im unbedeckten Porzellantiegel, der in dem kreisrunden Ausschnitte eines Stücks Asbestpappe hängt (nach Brunck), stark geglüht und als SbO_2 gewogen. $SbO_2 \times 0{,}7898$ = Antimon.

Einige mg Sb_2S_3 löst man in erwärmtem Schwefelammonium, dampft die Lösung in einem geräumigen, gewogenen Porzellantiegel ab und oxydiert dann den Rückstand mit starker Salpetersäure. Größere Mengen von gefälltem Sb_2S_3 und Schwefel bringt man vom Filter in eine geräumige Schale, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, bedeckt die Schale und oxydiert mit starker Salpetersäure vollständig; hierbei wird fast aller Schwefel momentan oxydiert. Nach kurzem Erwärmen wird der Schaleninhalt in einen gewogenen Tiegel gespült, abgedampft u. s. w. wie oben. (Siehe auch „Weißmetallanalyse“ S. 290).

2. Elektrolytische Bestimmung. (Siehe „Hartbleianalyse“ S. 265.) Nach Classen[1]) gelingt die Abscheidung des Metalls am besten aus einer Lösung des Sb_2S_3 in einem großen Überschusse von konzentrierter

[1]) Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse. 4. Aufl., S. 191.
B. Neumann, Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie. S. 33.

Natriummonosulfidlösung; bei einem Gehalte der Lösung von 50—70 Proz. einer kaltgesättigten Na_2S-Lösung arbeitet man mit einem Strome von 1—2 Ampère, dessen Spannung zwischen 1,5 und 3 Volt schwanken kann. Durch Erwärmen der Lösung auf 60—80° C. wird die Ausfällung (in einer mattierten Platinschale) so beschleunigt, daß 0,3—0,4 g Antimon in $1^1/_2$—2 Stunden vollständig abgeschieden werden. Bei der Ausfällung in der Wärme muß die Schale ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden. Durch den gewöhnlichen Gang der Analyse von Erzen etc., durch Schmelzen mit Soda und Schwefel, oder durch Behandlung des H_2S-Niederschlages mit Schwefelnatrium- oder Schwefelkaliumlösung erhält man Antimonlösungen, die nach der Zerstörung der Polysulfide durch vorsichtigen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und reichlichem Zusatz von kaltgesättigter und reiner Na_2S-Lösung sofort elektrolysiert werden können. Arsen wird dem H_2S-Niederschlage zweckmäßig vorher durch eine gesättigte Ammoniumkarbonatlösung entzogen, Zinn kann zugegen sein und wird aus der konzentrierten Sulfosalzlösung nicht durch den Strom gefällt. Man kann es nach der Ausfällung des Antimons durch Ansäuern der verdünnten Lösung mit Schwefelsäure als SnS_2 niederschlagen, dieses in SnO_2 überführen und als solches wägen.

3. Titration des Antimonoxyds mit Jodlösung nach Fr. Mohr. Die Oxydation vollzieht sich in schwach alkalischer Lösung nach folgender Gleichung:

$$Sb_2O_3 + 4J + 2Na_2O = Sb_2O_5 + 4NaJ.$$

Nach Fresenius wird eine etwa 0,1 g Antimonoxyd enthaltende, mit Weinsäure und Wasser hergestellte Lösung mit kohlensaurem Natrium neutralisiert, mit 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von $NaHCO_3$ und etwas Stärkelösung versetzt und mit einer Jodlösung (J in KJ) von bekanntem Gehalte bis zur Blaufärbung titriert. Finkener setzt Jodlösung im geringen Überschusse hinzu und titriert mit einer auf die Jodlösung gestellten Natriumthiosulfatlösung zurück, also bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

1 Gew.-Tl. Jod entspricht 0,5683 Gew.-Tl. Sb_2O_3 oder 0,4737 Gew.-Tl. Antimon.

4. Titration des Antimonoxyds und der Antimonsäure nach F. A. Gooch und H. W. Gruener (Am. J. Science 1891, 213). Das Antimonoxyd wird wie oben mit einer Jodlösung titriert, die auf eine Brechweinsteinlösung gestellt ist. In einem besonderen Teile der Lösung reduziert man nach dem Ansäuern mit etwas Schwefelsäure die Antimonsäure durch Jodwasserstoff (Kochen der mit KJ versetzten Lösung), entfärbt durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten wäßrigen Lösung von schwefliger Säure, kühlt ab, neutralisiert u. s. w. und findet so den ganzen Antimongehalt.

5. Titration des Antimonoxyds mit Kaliumbromat siehe „Hartblei" S. 266.

6. Titration des aus Schwefelantimon entwickelten Schwefelwasserstoffs nach R. Schneider (Pogg. Ann. **110**, 634). Sb_2S_3 und Sb_2S_5 geben beim Kochen mit Salzsäure $3\,H_2S$; aus Sb_2S_5 scheiden sich hierbei 2 S ab. Leitet man den entwickelten Schwefelwasserstoff in, mit sehr viel Wasser verdünnte, überschüssige und abgemessene Jodlösung, die sich in einer geräumigen Retorte befindet, so scheidet sich nach der Gleichung $H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$ Schwefel ab und der Jodüberschuß kann mit einer, auf die Jodlösung gestellten Lösung von Natriumthiosulfat zurücktitriert werden. Hierbei wird die Stärkelösung erst zugesetzt, wenn die Lösung weingelb geworden ist. Sb_2S_3 gibt $3\,H_2S$, der zur Oxydation 6 J erfordert. 1 Gew.-Tl. verbrauchtes Jod entspricht daher 0,31585 Gew.-Tl. Antimon.

Zur Ausführung bringt man das Filter mit dem Schwefelantimon (dem Schwefelarsen beigemischt sein kann) in einen Kolben mit weitem Hals, läßt durch das Trichterrohr 25-proz. Salzsäure einfließen, taucht das lange Entwicklungsrohr in den Bauch der mit verdünnter Jodlösung gefüllten und umgekehrt auf einen Strohkranz gelegten Retorte, erhitzt den Kolben, läßt die Flüssigkeit 10 Minuten sieden und zieht das Entwicklungsrohr während des Siedens aus der Jodlösung. Dann kühlt man die Vorlage (Retorte) unter der Wasserleitung ab, spült die Jodlösung in ein großes Becherglas und titriert den Jodüberschuß zurück. (Zur Kontrolle kann die Antimonlösung aus dem Kolben nach dem Zusatze von Weinsäure, Verdünnen und Filtrieren nach dem Verfahren von Mohr (No. 3, S. 308) titriert werden.) Da der Schwefelantimonniederschlag in den meisten Fällen etwas chlorhaltig ist, gibt diese Methode keine ganz genauen Resultate, für technische Bestimmungen kann sie indessen angewendet werden.

B. Trennung von Antimon, Arsen und Zinn.

Die besten Trennungsmethoden sind unter „Hartbleianalyse" S. 266 und „Weißmetallanalyse" S. 288 ausführlich beschrieben. Arsen und Antimon trennt man, indem man die Lösung der Schwefelmetalle in Salzsäure und $KClO_3$ nach dem Zusatze von Weinsäure verdünnt, filtriert, mit Ammoniak stark übersättigt und die Arsensäure durch Magnesiamischung fällt u. s. w. Wenig Arsen kann dem Gemische der Schwefelmetalle durch eine gesättigte Ammoniumkarbonatlösung (zugekorkter Trichter) entzogen werden. Zinn und Antimon trennt man am besten durch Eisen, löst das met. Antimon wieder und bestimmt es schließlich als SbO_2 — oder man fällt das Antimon elektrolytisch aus der Sulfo-

salzlösung (siehe Methode 2) als Metall und aus der vom Antimon befreiten Lösung das Zinn als Sulfid u. s. w. Ist Arsen und Zinn neben Antimon vorhanden, so wird am besten zunächst das Arsen aus der sehr stark salzsauren Lösung in der Kälte durch Schwefelwasserstoff als As_2S_5 gefällt, durch ein Asbestfilter abfiltriert, das Filtrat mit Bromwasser im kleinen Überschuß oxydiert, etwas verdünnt, das Antimon durch reines Eisen gefällt u. s. w.

Hampe (Chem.-Ztg. 1894, 1900) trennt in folgender Weise: Nachdem das Arsen aus der mit ziemlich viel Weinsäure versetzten Lösung als Mg-NH_4-Arsenat abgeschieden ist, wird das Filtrat angesäuert, Schwefelwasserstoff eingeleitet, die Sulfide von Zinn und Antimon in frisch bereiteter Na_2S-Lösung aufgelöst und die konzentrierte, kalte Lösung der Sulfosalze zur Oxydation derselben so lange mit kleinen Portionen von Natriumsuperoxyd versetzt, bis bei erneutem Zusatze Sauerstoff unter Aufschäumen entweicht. Zur vollständigen Abscheidung des entstandenen Natriumpyroantimonats wird nach dem Aufkochen und Abkühlen $^1/_3$ des Volumens an Alkohol vom spez. Gew. 0,833 zugegeben, nach 24-stündigem Stehen filtriert, der Niederschlag nach Roses Vorschrift zuerst mit einer Mischung gleicher Volumina Wasser und Alkohol (0,83 spez. Gew.) und dann mit einer Mischung von 1 Vol. Wasser und 3 Vol. Alkohol ausgewaschen; den Waschflüssigkeiten sind einige Tropfen Sodalösung zuzusetzen. Das Natriumpyroantimonat löst man in weinsäurehaltiger Salzsäure, fällt das Antimon durch Schwefelwasserstoff und wägt es schließlich als SbO_2. Aus dem Filtrate vom Natriumpyroantimonat wird der Alkohol verflüchtigt, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, Schwefelwasserstoff eingeleitet und der Niederschlag von Zinnsulfid durch vorsichtiges Rösten in SnO_2 übergeführt, die zuletzt nach Zusatz eines Stückchens Ammoniumkarbonat stark geglüht wird.

C. Spezielle Methoden.

1. Für Erze, Antimonium crudum und Schlacken.

a) Man schmilzt 0,5—1 g der feingepulverten Substanz mit dem 6-fachen Gewichte der Mischung gleicher Teile Soda und Schwefel (oder dem 6-fachen Gewichte bei 210° entwässerten Natriumthiosulfats) im bedeckten Porzellantiegel, bis kein Schwefel mehr entweicht, laugt die erkaltete Schmelze mit 40—50 ccm heißem Wasser aus, filtriert in eine mattierte Classensche Schale, konzentriert durch Eindampfen auf dem Wasserbade, zerstört die Polysulfide durch vorsichtigen Zusatz von H_2O_2 oder Na_2O_2, bringt das Volumen der Flüssigkeit durch Zusatz von 60—70 ccm kaltgesättigter Na_2S-Lösung auf 150 ccm und elektrolysiert in der Wärme (siehe Methode 2). Enthält die Substanz Arsen

in reichlicher Menge, dann oxydiert man die Sulfosalze in der wäßrigen Lösung der Schmelze vollständig durch wiederholte kleine Zusätze von Natriumsuperoxyd (Arsen geht dabei in Natriumarsenat über), digeriert nach dem Zusatze der großen Quantität kaltgesättigter Na_2S-Lösung bis zur vollständigen Auflösung des Natriumpyroantimonats und elektrolysiert; Arsensäure wird hierbei nicht reduziert. Nach dem Wägen der Schale + Antimon wird sie abwechselnd mit starker Salpetersäure und heißer Kalilauge (oder mit Salpetersäure und Weinsäure) erwärmt und so das Antimon entfernt.

Wenn elektrolytische Einrichtungen nicht vorhanden sind, fällt man die aus der Schmelze erhaltene Sulfosalzlösung durch Erwärmen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, filtriert, trennt, wenn nötig, von Arsen und Zinn und bestimmt das Antimon schließlich als SbO_2 (Methode 1, S. 307). Zinn kommt kaum in Antimonerzen vor, Arsen sehr häufig im Antimonit.

Die in Säuren schwer löslichen oxydischen Erze werden ebenfalls durch Schmelzen mit Soda und Schwefel aufgeschlossen u. s. w.; das Verfahren von Carnot (Umwandlung der Oxyde in Schwefelantimon durch längeres Erhitzen derselben in einer Atmosphäre von getrocknetem Schwefelwasserstoff bei 300° C.) hat keinen praktischen Wert. Siehe auch: Antimon in Arsen-Erzen S. 303.

b) Man löst das feingepulverte Erz oder das geschmolzene Schwefelantimon des Handels (Antimonium crudum) in Königswasser oder in Salzsäure und $KClO_3$, macht die Lösung mit Kalilauge alkalisch, setzt Na_2S-Lösung hinzu, erwärmt, bis alles Natriumpyroantimonat gelöst ist, filtriert, macht den größeren Zusatz von Na_2S-Lösung und elektrolysiert mit 2 Ampère Stromstärke. Arsen fällt nicht aus, da es als Arsensäure vorhanden ist. Natürlich kann man auch in diesem Falle den gewöhnlichen analytischen Weg einschlagen.

c) Schwefelbestimmung. Man schließt einige dcg des Erzes im Chlorstrome auf (siehe „Weißmetallanalyse" S. 286), vertreibt aus der mit Weinsäure und Salzsäure versetzten Flüssigkeit in der Vorlage das freie Chlor durch längeres Digerieren und Einleiten von Kohlensäure, fällt Sb, As, Sn durch Schwefelwasserstoff (Finkener), filtriert die Schwefelmetalle ab, kocht aus dem Filtrate den Schwefelwasserstoff fort und fällt die Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung in bekannter Weise.

2. *Für metallisches Antimon* (Regulus antimonii). Das Handelsantimon ist gewöhnlich durch Blei, Arsen, Kupfer, Eisen und wenig Schwefel verunreinigt, auch Wismut, Nickel und Kobalt sind vereinzelt darin nachgewiesen worden. Die Farbe des reinen Metalls ist fast silberweiß, bleihaltiges Antimon ist mehr oder weniger bläulichweiß gefärbt und auf dem Bruche weniger grobkrystallinisch als das reine

Metall. Im Handel gilt der sogenannte Antimonstern[1]) auf der Oberfläch der Barren oder Kuchen als besonderes Kennzeichen der Reinheit; derselbe bildet sich indessen auf reinem Metall nur dann, wenn es unter einer Schlackendecke und geschützt gegen Erschütterungen erstarrt.

Zur Analyse werden einige g des feingepulverten Metalls in Salpetersäure und Weinsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, durch vorsichtigen Zusatz von verd. H_2S-Wasser (Finkeners Methode, siehe „Weißmetallanalyse" S. 286) Cu, Pb und Fe gefällt, die Schwefelmetalle abfiltriert und darin die Metalle auf bekannte Weise bestimmt. Eine besondere Probe von mehreren g Gewicht wird zur Arsenbestimmung in Salzsäure und $KClO_3$ gelöst, das Chlor in gelinder Wärme abgedunstet, die Lösung abgekühlt, viel starke Salzsäure zugesetzt und durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff Arsen und Kupfer als Sulfide gefällt und durch ein Asbestfilter abfiltriert (siehe „Weißmetallanalyse" S. 287). Man extrahiert das Schwefelarsen mit Ammoniumkarbonatlösung, dampft ab, oxydiert mit starker Salpetersäure und fällt die Arsensäure in bekannter Weise durch Magnesiamischung, wobei Kupfer in der ammoniakalischen Lösung bleibt.

Die Schwefelbestimmung wird nach „c" (S. 311)ausgeführt.

3. Für Antimonlegierungen. Die Untersuchungsmethoden sind unter „Hartbleianalyse" S. 265 u. f. und „Weißmetallanalyse" S. 286 u. f. ausführlich beschrieben.

4. Für Antimonpräparate und Farben (Oxyde, Brechweinstein, Goldschwefel, Antimonzinnober etc.). Diese werden entweder gelöst, oder mit Soda und Schwefel aufgeschlossen und ihr Antimongehalt nach den Methoden 1—5 bestimmt.

Zink.

(Siehe auch Bd. I, S. 290.)

Zur technischen Untersuchung gelangen: Rohe und geröstete Erze und Abgänge von der Erzaufbereitung, Handelszink, Zinkstaub oder Poussière, Hartzink oder Bodenzink von der Verzinkung des Eisens, Zinkkrätzen und Aschen, zinkische Ofenbrüche (Ofengalmei) von der Verhüttung zinkischer Blei-, Kupfer- und Eisenerze, Zinkweißrückstände und Flugstaub. Speziell auf den Zinkhütten untersucht man außerdem noch das Rohzink oder Werkzink und die Rückstände von der Destillation des Zinks, die sogenannte Räumasche.

[1]) Ein mit Stern versehenes, ungarisches Antimon enthielt (nach Schnabel) folgende Verunreinigungen: Arsen 0,330 Proz., Eisen 0,052 Proz. Schwefel 0,720 Proz.!

Die wichtigsten ***Zinkerze*** sind:

Die Zinkblende oder Blende, ZnS, im reinsten Zustande 67 Proz. Zink enthaltend, ist fast immer durch Eisen (bis zu 18 Proz.) verunreinigt und enthält Spuren bis 3 Proz. Kadmium. Manche schwarze Blenden enthalten Mangan und Spuren von Zinn, seltener Spuren von Indium und Gallium. Häufige Begleiter der Blende sind: Pyrit, Bleiglanz, Kupferkies, Arsen- uud Antimonerze.

Der Zinkspat oder edle Galmei, $ZnCO_3$, mit 52 Proz. Zink, kommt selten in großen Massen vor; gewöhnlich ist ein Teil des Zinks in dem Karbonate ersetzt durch Fe, Mn, Cd, Ca und Mg. Der grüne Galmei von Laurion ist durch Kupferkarbonat gefärbt; dort hat man auch starke Galmeiabsätze in antiken Wasserleitungen gefunden. Viel häufiger ist der gemeine Galmei, dem Ton, Eisenhydroxyde, Manganoxyde, Kalkstein und Dolomit eingemischt sind und dessen Zinkgehalt bis unter 30 Proz. geht.

Kieselzinkerz, krystallisiert, $Zn_2SiO_4 + H_2O$, mit 53,7 Proz. Zink, in der häufig vorkommenden erdigen, durch Ton etc. verunreinigten Varietät Kieselgalmei genannt.

Willemit, Zn_2SiO_4, mit 58,1 Proz. Zn und Troostit $2(Zn,Mn)O$, SiO_2, ferner Rotzinkerz (Zinkoxyd mit bis zu 12 Proz. Mangan als Oxyd) und Franklinit $3(FeZn)O + (FeMn)_2O_3$ kommen ausschließlich im Staate New Jersey in großen Massen vor.

A. Bestimmungsmethoden.

Hinreichend genaue dokimastische Proben existieren nicht. In der Praxis bestimmt man den Zinkgehalt der Erze etc. (ausgenommen die Legierungen des Zinks mit Kupfer, Nickel u. s. w.) mit Vorliebe auf maßanalytischem Wege, und zwar auf dem Kontinente durch Titration der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelnatrium nach dem Verfahren von Schaffner, in England und Nord-Amerika durch die Ferrocyankaliummethode. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks als ZnS, Verfahren von Schneider und Finkener, wird im Erzhandel nur selten und als Schiedsprobe ausgeführt; sie ist die genaueste aller Bestimmungsmethoden. Von den vielen elektrolytischen Methoden hat bisher keine einzige Verwendung zur Zn-Bestimmung in Erzen gefunden, weil sie eine vorhergehende Abscheidung der anderen Metalle verlangen und zu langsam arbeiten.

1. Bestimmung des Zinks als Schwefelzink, ZnS.

Diese vorzügliche Methode ermöglicht eine einfache und scharfe Trennung des Zinks von den aus schwach mineralsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metallen (Fe, Mn, Ni, Co) und gelingt

am besten mit Benutzung einer ganz schwach schwefelsauren und stark verdünnten Lösung. Man löst 0,5—1 g der getrockneten und feingepulverten Substanz (rohe und geröstete Erze, Räumasche, Ofenbruch etc.) im Kolben in heißem Königswasser (aus starken Säuren) oder in, mit $KClO_3$ gesättigter Salpetersäure durch Erhitzen auf, setzt überschüssige, vorher verdünnte Schwefelsäure hinzu und kocht ein, bis reichliche H_2SO_4-Verdampfung eintritt. Der dickflüssige Rückstand wird mit Wasser (50 ccm) aufgenommen, Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag (CuS, CdS, $PbSO_4$, Gangart etc.) abfiltriert und mit verdünntem, mit Schwefelsäure angesäuertem H_2S-Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrate kocht man den Schwefelwasserstoff fort, kühlt ab und neutralisiert es nach Zusatz eines Streifens Kongorotpapier mit Ammoniak, bis das Papier nur noch schwach violett gefärbt erscheint. Eine etwaige Trübung von Eisenhydroxyd etc. wird durch Zusatz einiger Tropfen Normalschwefelsäure beseitigt; hatte sich die Flüssigkeit (wegen hohen Säuregehaltes) stark erwärmt, so kühlt man sie nach dem annähernden Neutralisieren durch Eintauchen des Glases in kaltes Wasser ab und neutralisiert dann die abgekühlte Flüssigkeit weiter. (Lackmuspapier ist hierbei nicht verwendbar, da bekanntlich neutrale Lösungen von $ZnSO_4$ und $ZnCl_2$ auf Lackmus sauer reagieren.) Je nach dem Zinkgehalte verdünnt man die Lösung, so daß 100 ccm nicht mehr als 100 mg Zink enthalten, und leitet nach dem Bedecken des Becherglases mit einem Uhrglase $1^1/_2$—2 Stunden hindurch ununterbrochen Schwefelwasserstoff mittels eines Knierohres mit enger Öffnung ein. Wenn die Ausfällung des weißen ZnS erst nach $^1/_4$ Stunde oder noch später beginnt, enthält die Flüssigkeit zu viel freie Säure; man erkennt dies auch später daran, daß sich reichliche Mengen von ZnS ziemlich fest anhaftend an der Wandung des Glases absetzen. Nach 12—18 Stunden filtriert man durch ein starkes, aschenfreies Filter ab, bringt das pulverige ZnS auf das Filter und wäscht es mit Wasser (200—300 ccm) aus, in dem man nach Zusatz von etwas H_2S-Wasser ca. 5 g reines Ammoniumsulfat aufgelöst hat. (Schwache, opalisierende Trübung des Filtrats, die gewöhnlich erst nach der Filtration eintritt, rührt von äußerst fein verteiltem Schwefel her, welcher durch den Luft-Sauerstoff aus Schwefelwasserstoff abgeschieden wurde. Vor dem Aufgeben des Niederschlages auf das Filter stellt man ein anderes Becherglas unter den langhalsigen Trichter und gießt das hinterher etwa trübe ablaufende Filtrat zurück, bis die Poren des Filters sich verstopft haben und das Filtrat vollkommen klar erscheint.) Darauf trocknet man das Filter im Luftbade, bringt das ZnS möglichst herunter auf Glanzpapier, verascht das Filter in einem mit dem Deckel gewogenen Roseschen Tiegel (was etwa 1 Stunde erfordert), bringt das ZnS und das gleiche Volumen Schwefel (gepulverter Stangenschwefel) in den erkalteten Tiegel, legt den Deckel auf, leitet reinen und getrockneten

Wasserstoff mittels des Porzellanröhrchens ein, stellt nach der Verdrängung der Luft einen Bunsenbrenner mit kleiner Flamme darunter, steigert die Temperatur nach dem Entweichen des Schwefels zum starken Glühen, erhält darin 20 Minuten und läßt den Tiegel im Wasserstoffstrome erkalten. $ZnS \times 0{,}6710 =$ Zink.

Anmerkungen. Man bringe beim Losreiben des Zn S vom Filter möglichst keine Papierfäserchen hinein, weil sich sonst Kohle in dem gewogenen Zn S vorfindet. — Das Filtrat vom Zn S wird in einer geräumigen Porzellanschale über freiem Feuer eingedampft (bis auf etwa 200 ccm), nach dem Abkühlen bei Gegenwart von Kongorotpapier mit Ammoniak neutralisiert, mit wenig Normalschwefelsäure ganz schwach angesäuert und dann eine Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hat sich nach längerem Stehen etwas ZnS abgeschieden, so ist es wie oben abzufiltrieren u. s. w. — Die Fällung aus verdünnter und ganz schwach salzsaurer Lösung ist nicht zu empfehlen, weil ein geringer Rückhalt von Chlorammonium im getrockneten ZnS Veranlassung zur Verflüchtigung von etwas Zn als $ZnCl_2$ beim Glühen im Wasserstoffstrome geben kann. — Ein gelblicher Beschlag auf der Unterseite des Deckels ist Schwefelkadmium; derselbe zeigt sich gewöhnlich bei der Bestimmung des Zn im Messing und Neusilber, wenn man die Lösung nach der Ausfällung des Kupfers auf elektrolytischem Wege, dem Neutralisieren und Verdünnen zur Fällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff behandelte. Man wägt den Beschlag als Zn S mit, da eine Trennung bezw. quantitative Bestimmung des minimalen Kadmiumgehaltes überflüssig ist.

Bei der Analyse von Neusilber (siehe „Nickel") setzt man dem Filtrate vom Zn S einige ccm destillierter Schwefelsäure hinzu und dampft dann erst ab, weil sich sonst leicht Schwefelnickel fest an der Schalenwandung absetzt. Natürlich erhält man beim späteren Neutralisieren der Lösung durch Ammoniak eine entsprechende Menge $(NH_4)_2SO_4$, dessen Anwesenheit bei der elektrolytischen Ausfällung des Nickels von Vorteil ist.

2. *Die elektrolytische Fällung des Zinks* hat nur geringe praktische Bedeutung, weil sie nur bei langsamer Fällung kompaktes, an der Elektrode festhaftendes Metall liefert und das Vorhandensein nahezu reiner Zinklösungen voraussetzt. Gute Resultate erhält man z. B. nach dem Verfahren von Classen, wenn man die einige dcg Zink enthaltende schwefelsaure Lösung mit Kalilauge neutralisiert, 4—5 g neutrales Kaliumoxalat hinzusetzt, zur Auflösung des zunächst ausgefallenen Zinkoxalats erwärmt, dann noch 4—5 g Kaliumsulfat in der Flüssigkeit (100 ccm etwa) auflöst, sie abkühlt, anfangs mit 0,25—0,5 Ampère Stromstärke und zuletzt mit 1 Ampère elektrolysiert. Man schlägt das Zink nicht direkt auf der Platinelektrode (Konus oder Schale) nieder, sondern

überzieht diese vorher galvanisch mit einem blanken Kupferüb oder mit Silber, weil sich direkt auf Platin gefälltes Zink nur Hinterlassung eigentümlicher, dunkler Flecken (es scheint eine L rung mit Platin auf nassem Wege zu entstehen) durch Säuren von Elektrode lösen läßt, die selbst nicht nach wiederholtem Glühen Behandeln mit Salzsäure konstantes Gewicht besitzt. Zur Verkupfer benutzt man eine mit Salpetersäure angesäuerte Vitriollösung oder Kaliumkupfercyanidlösung, zur Versilberung die gewöhnliche Versil rungsflüssigkeit von Kaliumsilbercyanid mit 4—10 g Silber und 10— K Cy in einem Liter. Praktischer ist die Verwendung von Schalen Feinsilber; im gewerkschaftlichen Laboratorium zu Eisleben schlägt m das Zink auf einem Kupferzylinder nieder. Eine neuerdings v H. Paweck (Chem.-Ztg. 1898, 646) empfohlene Methode verdient besondere Beachtung; sie besteht in der Ausfällung des Metalls auf amalgamiertem Messingdrahtgeflecht und verläuft verhältnismäßig schnell. Bei Anwendung des versilberten oder verkupferten Konus oder der Schale überzeugt man sich von der Beendigung der Ausfällung, indem man ca. 20 ccm kaltgesättigte K_2SO_4-Lösung zusetzt und noch eine Stunde elektrolysiert, oder durch Herausnehmen einiger ccm der Flüssigkeit mit der Pipette, Zusatz von Schwefelammonium und Erwärmen. Man wäscht ohne Stromunterbrechung aus, taucht den Konus in Wasser, dann in absoluten Alkohol und trocknet ihn schnell über einer erhitzten Schale. Geringe Mengen von Eisen scheiden sich metallisch zusammen mit dem Zink ab; man löst das eisenhaltige Zink in warmer verdünnter Schwefelsäure von der versilberten oder silbernen Elektrode, kühlt die Lösung ab, titriert das Eisen mit Kaliumpermanganat und bringt es als Fe in Abzug. Über die zahlreichen sonstigen Methoden siehe „Classen, Analyse durch Elektrolyse“ und „B. Neumann, Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie“.

3. Maßanalytische Bestimmung des Zinks.

a) Titration nach Schaffner (siehe auch Bd. I, S. 290). Sie beruht auf der Fällung des Zinks aus ammoniakalischer Lösung als ZnS durch eine Na_2S-Lösung, von der so lange zugesetzt wird, bis sich ein kleiner Überschuß davon durch einen Indikator zu erkennen gibt. Störend wirken Eisen, Kupfer, Blei, Kadmium, Mangan, Nickel und Kobalt, die vorher beseitigt werden müssen; die beiden letzteren kommen fast nie in nennenswerter Menge in Zinkerzen vor. Geschwefelte Erze (rohe und geröstete Blende) und Räumasche löst man in starker Salpetersäure, Königswasser, Bromsalzsäure oder in Salpetersäure und $KClO_3$, Galmei in Königswasser, Kieselgalmei am sichersten in 50-proz. Schwefelsäure mit Zusatz von Flußsäure (in der Platinschale), Abdampfen und Oxydieren des Eisens durch wenig Salpetersäure. Die Ausfällung der durch Schwefelwasserstoff

baren Metalle (Pb, Cu, Cd) geschieht durch Einleiten desselben in mäßig verdünnte Lösung; das Filtrat wird gekocht, zur Oxy-ion des Ferrosalzes dabei Salpetersäure oder Königswasser zugesetzt, rk verdünnt, mit Bromwasser versetzt, mit Ammoniak und Ammo-mkarbonatlösung übersättigt, gelinde erwärmt und die ammoniakalische sung von dem Eisenmanganniederschlage abfiltriert. Bei einem Eisen-halte des Erzes von über 5 Proz. wird der Niederschlag nach kurzem swaschen mit Wasser nochmals in verdünnter Schwefelsäure gelöst, der rdünnten Lösung Bromwasser (10—20 ccm) zugesetzt und die Fällung iederholt, weil in den Eisenhydroxydniederschlag erhebliche Mengen on $Zn(OH)_2$ eingehen. [Schnelle Methode. Man kann auch die Fällung in einem Meßkolben ($^1/_2$ Liter) vornehmen, nach dem Abkühlen zur Marke auffüllen, umschwenken und, unter Vernachlässigung des Volumens des im Niederschlage enthaltenen Fe_2O_3, einige hundert ccm durch ein trocknes Filter abfiltrieren und je 100 ccm titrieren; in diesem Falle tut man gut, die als „Titer“ zu verwendende Auflösung von chemisch reinem Zink in einem eben solchen Meßkolben mit annähernd der gleichen Menge Eisen (in Form von Fe_2Cl_6-Lösung) zu versetzen, nach dem Verdünnen durch Ammoniak und Ammoniumkarbonat zu fällen, zu 500 ccm aufzufüllen u. s. w. Es ist dann der Zinkrückhalt im Eisenhydroxydniederschlage in beiden Fällen annähernd der gleiche.]

Der Ammoniaküberschuß der zu titrierenden Lösungen muß ein geringer sein; gewöhnlich läßt man die abpipettierten Lösungen über Nacht unbedeckt stehen. Die Na_2S-Lösung stellt man aus einer kaltgesättigten Lösung von reinem krystallisierten Schwefelnatrium durch Verdünnen mit dem 10—20-fachen Volumen destillierten Wassers her und bringt die große Vorratsflasche mit einer Zu- und Abflußbürette in Verbindung. Als Indikator für das Reaktionsende ist „Polkapapier“, ein geleimtes, mit Bleiweiß überzogenes Papier am beliebtesten; dasselbe wird nur noch für den Bedarf der Zinkhüttenlaboratorien (z. B. von der Aschaffenburger Buntpapierfabrik) hergestellt. Die Titration wird mit Benutzung starker Gläser (Batteriegläser) ausgeführt und dabei mit einer Glasröhre umgerührt, mit der man auch die zur Prüfung nötige kleine Menge der Flüssigkeit jedesmal heraushebt und auf das empfindliche Papier tropfen läßt. Die mit der Schaffnerschen Methode zu erreichende Genauigkeit genügt für alle technischen Zwecke.

b) Die Ferrocyankaliummethode von Galletti[1]) und in den Abänderungen von Fahlberg[1]), von v. Schulz, Low[2]) u. a. besteht in der Fällung der von Fe, Mn, Cu, Pb, Cd befreiten, mit Salzsäure

---

[1]) Fresenius, Quant. Anal. Bd. II, 369 u. 370.

[2]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1893, S. 338.

angesäuerten und auf 40—50° erhitzten Lösung durch eine Ferrocyankaliumlösung und Erkennung des Reaktionsendes durch eine Tüpfelprobe mit Uranacetatlösung als Indikator. Der einzige Vorzug gegenüber der Schaffnerschen Methode besteht in der Haltbarkeit der Titerflüssigkeit, die Genauigkeit ist nicht größer. Die Titration in ammoniakalischer Tartratlösung (siehe „Spezielle Methoden", Hohenlohehütte) wird vielfach als Betriebsprobe ausgeführt.

B. Spezielle Methoden.

1. *Für Erze,* geröstete Erze, Ofenbrüche, Räumasche etc.

Glühverlust. Von Galmei und Kieselgalmei werden einige g im Porzellantiegel abgewogen, allmählich zum starken Glühen erhitzt und nach dem Erkalten der Gewichtsverlust (Kohlensäure + Wasser) ermittelt.

Schwefelbestimmung siehe Bd. I, S. 289.

Geröstete Blende prüft man im Betriebe der Rösthütten auf hinreichende Abröstung (nach Fr. Meyer), indem man eine abgemessene Menge des feinen Pulvers in einem Kölbchen mit 10 ccm Salzsäure (1:2) gelinde erwärmt, während man einen mit schwach alkalischer Bleiacetatlösung getränkten Papierstreifen in den Kolbenhals hält. An der nach kurzer Zeit eintretenden, mehr oder weniger intensiven Braunfärbung des Streifens erkennt man den Grad der Abröstung.

Zinkbestimmung. Sie geschieht gewöhnlich maßanalytisch und am besten nach der Bd. I, S. 290 u. f. beschriebenen abgeänderten Schaffnerschen Methode (S. 316, 3a). Bei Differenzen von 1 Proz. und darüber wird die gewichtsanalytische Bestimmung als ZnS (S. 313) als Schiedsprobe ausgeführt. Es sei noch besonders auf die Abhandlung von H. Nissenson und B. Neumann über „technische Zinkbestimmung" in der Chemiker-Ztg. 1895, S. 1624 u. f. hingewiesen.

Im Laboratorium der Hohenlohehütte, Oberschlesien, wird der Zinkgehalt der Erze gewöhnlich gewichtsanalytisch als ZnS, seltener durch Titration mit Ferrocyankalium bestimmt. Nach freundlichen Privatmitteilungen des Herrn Hütteninspektors G. Schlegel, Hohenlohehütte, stehen dort folgende Methoden in Anwendung:

Gewichtsanalytische Zinkbestimmung. 2 g des feingemahlenen und gesiebten, bei 100° getrockneten Erzpulvers werden in einem hohen Kochbecher mit 20 ccm starken Königswassers gelöst, die Lösung zur Abscheidung der Kieselsäure vollkommen zur Trockene verdampft, der Rückstand mit wenig Salzsäure wieder eingedampft, mit 15 ccm Salzsäure digeriert und mit 200 ccm Wasser aufgekocht. Darauf wird die Lösung, ohne sie zu filtrieren, mit Ammoniak im Überschuß

versetzt, wiederholt umgeschwenkt, 10 Minuten stehen gelassen, bis sich die Hydroxyde von Fe, Al, Pb abgesetzt haben. (Bei Gegenwart von Mangan setzt man vor dem Ammoniak einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd oder ganz wenig Natriumsuperoxyd hinzu.) Der Niederschlag wird über ein glattes Filter von 15 cm Durchmesser abfiltriert, etwas ausgewaschen, alsdann in dem ersten Glase wieder in Salzsäure gelöst, nach dem Verdünnen auf 200 ccm wieder mit Ammoniak (event. nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd) gefällt, filtriert und diese Operation noch ein drittes Mal wiederholt. Die in einem Literkolben vereinigten Filtrate werden abgekühlt und nach dem Auffüllen zur Marke gewöhnlich 200 ccm (entsprechend 0,4 g Substanz) herauspipettiert. Bei Erzen unter 15 Proz. Zinkgehalt nimmt man 400 ccm, unter 10 Proz. 600 ccm, bei solchen über 55 Proz. dagegen nur 100—150 ccm zur Fällung mit Schwefelwasserstoff. Durch die in einem Erlenmeyer-Kolben mäßig erwärmte Lösung wird 10 Minuten lang flott Schwefelwasserstoff geleitet, dann wird mit Essigsäure angesäuert, nochmals gelinde erwärmt und über einen gewogenen Gooch-Tiegel mit Anwendung einer Saugvorrichtung filtriert.

Der Gooch-Tiegel wird in folgender Weise vorbereitet. Nach dem Herausnehmen der Filterscheibe preßt man ihn fest in den Gummiring, bringt ihn auf die Saugflasche und setzt die Saugvorrichtung in Tätigkeit. Dann füllt man den Tiegel zu $^1/_3$ mit in Wasser aufgeschwemmtem feinfasrigem Asbest (der vorher mit verd. Salzsäure ausgekocht wurde). Das Asbestpolster wird so lange mit dem Finger, besonders am Rande, festgedrückt, bis kein Geräusch der durchgesaugten Luft mehr wahrnehmbar ist. Dann wird die Filterplatte aufgelegt, der Tiegel langsam getrocknet, über der Spirituslampe geglüht und nach dem völligen Erkalten ($^1/_2$ Stunde) gewogen (vgl. Bd. I, S. 31).

Bei der Filtration ist besonders darauf zu achten, daß zunächst die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit so weit als möglich, zuletzt das ZnS auf einmal aufgebracht wird, da anderenfalls infolge Verstopfens der Poren die Filtration ungemein verzögert wird. Nach dem vollständigen Ablaufen der Flüssigkeit wird 7—8 mal mit verd. H_2S-Wasser gewaschen, indem man den Tiegel bis an den Rand füllt, vollkommen ablaufen läßt, wieder auffüllt u. s. w. Der Tiegel wird dann abgehoben, äußerlich gesäubert, vollkommen getrocknet, wenig Schwefelpulver hineingegeben und im Wasserstoffstrome geglüht. $ZnS \times 0,6710 = Zn$.

Falls das Erz Cu, Cd, As in wägbarer Menge enthält, werden diese aus der ursprünglichen, salzsauren Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt, im Filtrate der Schwefelwasserstoff und das Eisenchlorür oxydiert und dann erst mit Ammoniak gefällt. Bei Anwesenheit von über 10 Proz. Pb, oder von weniger Pb neben relativ wenig Fe, wird das Pb durch Abdampfen der Lösung mit Schwefel-

säure u. s. w. abgeschieden, weil sonst etwas Blei in die ammoniakalische Zinklösung geht.

In dem genannten Laboratorium werden 10—15 Bestimmungen im Verlaufe von 2 Tagen ausgeführt.

Titration des Zinks in ammoniakalischer Tartratlösung nach Voigt. 46 g reines, krystall. Ferrocyankalium werden zu 1 Liter gelöst. Zur Titerstellung werden 12,4456 chemisch reines Zinkoxyd in Salzsäure gelöst, die Lösung zu einem Liter verdünnt und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. 1 ccm hiervon enthält genau 10 mg Zn. Man entnimmt 10 ccm mit der Pipette, setzt 10 ccm Weinsäurelösung (200 g in 1 Liter), ferner 10 ccm Eisenchloridlösung (60 g käufliches Salz in 1 Liter) und 100 ccm Wasser hinzu, übersättigt schwach mit Ammoniak und titriert mit der Ferrocyankaliumlösung so lange, bis ein herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit Essigsäure (1 : 3) auf der mit Vertiefungen versehenen Porzellanplatte bleibende blaue Färbung hervorruft. Nach der Ausführung von Vorprobe, Fertigprobe und Kontrollprobe wird die Ferrocyankalium-Lösung so weit verdünnt, daß 1 ccm genau 10 mg Zn entspricht.

Von dem feingeriebenen und bei 100° getrockneten Erz wird 1 g mit 10 ccm rauchender Salzsäure bis zur völligen Austreibung des Schwefelwasserstoffs erwärmt, dann werden 3 ccm rauchende Salpetersäure zugesetzt und die Lösung stark eingedampft, jedoch nicht bis zur Trockene. Alsdann fügt man 10 ccm der Weinsäurelösung hinzu, wenn nötig auch 10 ccm der Eisenchloridlösung, macht schwach ammoniakalisch, verdünnt mit Wasser auf 100—120 ccm und titriert wie oben.

Blei- und Eisenbestimmung. 5 g des feingemahlenen und gesiebten Erzpulvers werden in Salzsäure und rauchender Salpetersäure gelöst, 10 ccm dest. Schwefelsäure zugesetzt und bis zum Auftreten der weißen Dämpfe von Schwefelsäure eingekocht. Die erkaltete Masse wird mit 75 ccm Wasser aufgeweicht und dann aufgekocht und abgekühlt. Das abgeschiedene Bleisulfat wird mit der Gangart auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und Filter mit Inhalt zur Lösung des $PbSO_4$ in einem Becherglase mit einer konz. Lösung von Natriumacetat oder neutralem Ammoniumacetat digeriert. Man filtriert dann über ein glattes Filter, wäscht gut mit acetathaltigem Wasser aus, fällt das Blei aus der Lösung mit Kaliumbichromat, filtriert nach dem Absetzen des Niederschlages über einen Gooch-Tiegel und wäscht etwa 10 mal mit warmem Wasser aus. Der Tiegel wird dann von dem Saugkolben abgehoben, äußerlich gesäubert, erst im Luftbade und zuletzt über einer Spirituslampe bei ca. 200° getrocknet. $PbCrO_4 \times 0,6405 = Pb$.

Das Eisen bestimmt man in einem Zwanzigstel des Filtrates vom $PbSO_4$ und der Gangart nach dem Zusatze von Schwefelsäure durch

Reduktion mit Zink (amalgamiertes Zinkstäbchen im Platinkorb), prüft mit Rhodankalium und titriert die abgekühlte, mit Schwefelsäure versetzte Lösung mit Kaliumpermanganat.

2. Für metallisches Zink (Rohzink, Handelszink und Zinkstaub).

a) Rohzink. Dasselbe ist fast immer durch Blei, etwas Eisen, Kadmium, suspendierte Kohle und Spuren von Schwefel verunreinigt; außerdem finden sich häufig darin geringe Mengen von Zinn, Kupfer, Silber und Arsen, selten Spuren von Antimon und Silicium. In größerer Menge (mehrere Zehntelprozente) hat man Silicium bisher nur in einigen nordamerikanischen Zinksorten nachgewiesen.

Auf den Hüttenwerken bestimmt man gewöhnlich nur den Gehalt an Blei und Eisen. 5 g zerschnittene, von mehreren Platten entnommene Bohrspäne werden in einer bedeckten Porzellanschale mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) erwärmt, nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung 1 ccm Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) zugesetzt, abgedampft, bis zum beginnenden Fortrauchen der Schwefelsäure auf dem Sandbade oder über dem Finkener-Turme erhitzt, der erkaltete Rückstand längere Zeit auf dem kochenden Wasserbade mit 50 ccm Wasser erwärmt, die Lösung abgekühlt, das Bleisulfat auf einem kleinen Filter gesammelt und in bekannter Weise bestimmt. Dem Filtrate, etwa 100 ccm, setzt man 5 ccm der gewöhnlichen 25-proz. Salzsäure zu und leitet Schwefelwasserstoff ein; hierbei ausfallendes CdS kann (wie unten beschrieben) bestimmt werden. Zur Eisenbestimmung löst man 5—10 g Späne in heißer verdünnter Schwefelsäure, dekantiert vom ungelösten Blei ab und titriert das Eisen in der abgekühlten Lösung mit Kaliumpermanganat.

b) Handelszink, raffiniertes Zink. Es enthält die Verunreinigungen des Rohzinks in geringerer Menge. Sehr gute Resultate gibt das Verfahren von F. Mylius und O. Fromm (Zsch. analyt. Ch. 1897, 37): Eine Durchschnittsprobe von 100 g Gewicht wird in einem etwa 2 Liter fassenden Kolben mit 200 ccm Wasser übergossen, die zur Auflösung nötige Salpetersäure in mehreren Portionen zugesetzt und zuletzt erhitzt. Dann kühlt man die Lösung etwas ab, übersättigt sie mit Ammoniak, bis sich alles $Zn(OH_2)$ wieder gelöst hat, verdünnt zu etwa 2 Litern und setzt dann unter Umschwenken so lange kleine Portionen von stark verdünnter $(NH_4)_2S$-Lösung hinzu, bis der neu ausfallende Niederschlag wie reines ZnS, also weiß aussieht. Durch Erwärmen der Flüssigkeit auf 80° setzt sich das gefällte ZnS schnell mit den übrigen Metallsalzen um, so daß alles Pb, Cd, Cu, Ag, Bi in den Niederschlag geht. Nach der freiwilligen Klärung der Flüssigkeit wird filtriert; beim Zusatze von Schwefelammonium zum Filtrate fällt rein weißes ZnS, das vollkommen frei ist von Pb, Cd etc. Man löst darauf den Niederschlag auf dem Filter in heißer verdünnter Salzsäure, wobei etwa vorhandenes

Cu und Ag als Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben und in bekannter Weise getrennt und bestimmt werden können. Die salzsaure Lösung dampft man zur Abscheidung des Bleies mit überschüssiger Schwefelsäure ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, kühlt ab, setzt etwas Alkohol hinzu und filtriert das $PbSO_4$ ab. Aus dem Filtrate verdampft man den Alkohol, neutralisiert mit Ammoniak, setzt pro 100 ccm Flüssigkeit 10 ccm 25-proz. Salzsäure (spez. Gew. 1,125) hinzu[1]), fällt das Kadmium durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff als **zinkfreies** CdS, bringt es auf ein Filter, löst es in heißer Salpetersäure (1,2 spez. Gew.), dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel mit einem kleinen Überschusse von Schwefelsäure ab, verjagt die freie Schwefelsäure, glüht den Rückstand mäßig und wägt ihn als Kadmiumsulfat. $CdSO_4 \times 0{,}5391 =$ Kadmium.

Aus dem salzsauren Filtrate vom CdS kocht man den Schwefelwasserstoff fort, oxydiert das Eisen durch Bromwasser, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, filtriert das Eisenhydroxyd ab, löst es in wenig Salzsäure, erwärmt die mit Jodkalium versetzte Lösung auf ca. 70°, kühlt sie schnell ab und titriert das freie Jod mit einer gestellten Lösung von Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Stärkelösung. Man kann auch die salzsaure Lösung des (zinkhaltigen) Eisenhydroxyds nach dem Verdünnen mit Wasser wieder mit Ammoniak übersättigen und erwärmen, das so erhaltene reine Hydroxyd abfiltrieren und schließlich als Fe_2O_3 wägen.

Schwefel, Arsen und Antimon bestimmt man nach dem Verfahren von Günther (Zsch. analyt. Chem. **20**, 503). 100 g der beim vollständigen Durchbohren mehrerer Platten erhaltenen Späne werden in einem geräumigen Kolben, aus dem man zunächst die Luft durch Einleiten von reinem Wasserstoff verdrängt hat, in absolut reiner verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und das entwickelte Gas zuerst durch eine Waschflasche mit Cyankadmium-Cyankaliumlösung und dann durch eine zweite mit Silbernitratlösung geleitet. Durch das bis auf den Boden des Kolbens führende Trichterrohr, das unten umgebogen ist, leitet man nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung noch einige Zeit reinen Wasserstoff ein. In der ersten Waschflasche scheidet sich aller Schwefel als CdS ab, das man abfiltriert und (wie oben) in $CdSO_4$ überführt und wägt. In der zweiten Waschflasche hat sich Antimonsilber und metallisches Silber abgeschieden, während alles Arsen als arsenigsaures Silber in Lösung ist:

$$SbH_3 + 3\,AgNO_3 + aq. = Ag_3Sb + 3\,HNO_3 + aq.$$

und $$2\,AsH_3 + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 12\,Ag + 12\,HNO_3 + As_2O_3.$$

[1]) Siehe Kadmium.

Man filtriert den Niederschlag (Silber und Antimonsilber) ab, löst ihn in Salpetersäure und Weinsäure, fällt durch Salzsäure das Silber als $AgCl$ und aus dem Filtrate davon (nach dem Verdünnen und annähernden Neutralisieren) das Antimon durch Schwefelwasserstoff und bestimmt es schließlich als SbO_2. Aus den vorstehenden Umsetzungsgleichungen ergibt sich das vorhandene Arsen, wenn man von dem, aus dem gewogenen $AgCl$ berechneten Gesamtsilber das an Antimon gebunden gewesene Silber in Abzug bringt und berücksichtigt, daß 12 Ag = 2 As entsprechen.

Handelt es sich nur um Arsen, so oxydiert man 10 g (oder mehr) Zink nach und nach durch starke Salpetersäure, dampft ab und wiederholt das Abdampfen mit reichlichen Mengen von reiner Salzsäure, bringt die Lösung mit rauchender reiner Salzsäure in einen Kolben, setzt Ferrosulfat hinzu und destilliert alles Arsen als $AsCl_3$ ab (siehe S. 226). Man kann in diesem Falle auch das Verfahren von Prauss (siehe „Arsen", spezielle Methode b) einschlagen und wie oben eine größere Einwage in reiner verdünnter Schwefelsäure lösen.

Anmerkung. Für die absolut genaue Bestimmung des Schwefelgehaltes im Zink empfiehlt sich (nach Elliot und Storer) die Auflösung des Metalls in einer Salzsäure, die man aus einer reinen Chlorcalciumlösung mit reiner Oxalsäure hergestellt hat.

Zinn bestimmt man, indem man eine größere Einwage mit einer zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure digeriert, den durch Dekantieren ausgewaschenen Rückstand mit starker Salpetersäure zerlegt, nach dem Zusatze von Wasser kocht und die Zinnsäure abfiltriert. In dem durch Einschmelzen von altem Zink hergestellten Handelszink finden sich manchmal (aus Lot stammend) mehrere Zehntelprozente Zinn.

Das selten im Handelszink vorkommende Silicium wird in derselben Weise wie im Aluminium bestimmt. Man löst eine größere Einwage in chemisch reinem Ätznatron (aus Natrium hergestellt) und Wasser durch Erwärmen in einer Platinschale auf, übersättigt mit Salzsäure, dampft zur Trockne ab, macht die SiO_2 durch längeres Erhitzen des Rückstandes auf 150° C. unlöslich, erwärmt mit Salzsäure und Wasser, filtriert die Kieselsäure ab, wäscht sie mit vielem heißen Wasser aus, glüht sie und behandelt sie nach dem Wägen mit etwas Flußsäure und 1 Tropfen Schwefelsäure, dampft ab, verjagt die Schwefelsäure, glüht den (? SnO_2 enthaltenden) Rückstand, wägt ihn und ermittelt das Gewicht der reinen Kieselsäure aus der Differenz. $SiO_2 \times 0,4702$ = Silicium.

c) Zinkstaub (poussière). Der Zinkstaub besteht aus einem innigen Gemisch von feinzerteiltem metallischem Zink (bis über 90 Proz.) und Zinkoxyd mit etwas Kadmium, Eisen, Blei, Arsen, mitgerissenen Erzpartikelchen und Kohle. Im Handel wird gewöhnlich ein Produkt

mit einem garantierten Metallgehalte von 90 Proz. verlangt. Der wirkliche Gehalt an metallischem Zink läßt sich nur durch eine vollständige Analyse feststellen. Bei der technischen Untersuchung wird die reduzierende Wirkung des Zn auf Chromsäure, Ferrisalze etc. bestimmt, bezw. das Volumen des mit verdünnten Säuren daraus zu entwickelnden Wasserstoffs gemessen und hieraus der Zinkgehalt berechnet. Von den vielen Methoden sei zunächst die auf den oberschlesischen Zinkhütten allgemein übliche von Drewsen (Zsch. analyt. Chem. **19**, 50) beschrieben: Sie beruht auf der Reduktion von Chromsäure zu Chromoxyd durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Zinkstaub in Gegenwart einer abgemessenen Menge einer Kaliumbichromatlösung von bekanntem Gehalte und dem Zurücktitrieren des Überschusses von $K_2Cr_2O_7$ mit einer Ferrosulfatlösung. Die Umsetzungsgleichungen sind:

$$K_2Cr_2O_7 + 3\,Zn + 7\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\,ZnSO_4 + K_2SO_4 + 7\,H_2O$$

und $$K_2Cr_2O_7 + 6\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,KHSO_4 + 7\,H_2O.$$

Durch Auflösen von 40 g des reinen, geschmolzenen Salzes zu 1 Liter stellt man die $K_2Cr_2O_7$-Lösung her; die Ferrosulfatlösung wird durch Auflösen von ungefähr 200 g des noch nicht verwitterten Salzes in verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) zu 1 Liter bereitet. Zur Feststellung des Verhältnisses beider Lösungen zueinander werden 20 ccm der Eisenlösung genau abgemessen, in ein Becherglas gebracht, einige ccm Schwefelsäure und 50 ccm Wasser zugesetzt und von der Bichromatlösung aus der Bürette so lange hinzufließen gelassen, bis ein Tropfen der Eisenlösung mit einem Tropfen einer Ferridcyankaliumlösung auf der Porzellanplatte keine blaue oder grünliche Färbung mehr gibt. (Man macht zweckmäßig eine „Vorprobe“ mit 20 ccm der Eisenlösung und läßt dabei jedesmal 1 ccm der Chromatlösung einfließen, rührt um, nimmt einen Tropfen heraus, prüft u. s. w. und stellt dadurch zunächst den annähernden Verbrauch an Bichromatlösung fest — oder man berechnet diesen aus der Umsetzungsgleichung, wenn man reines Ferrosulfat bezw. Mohrsches Salz angewendet hatte.)

Ausführung. 0,5 g Zinkstaub werden in ein Becherglas geschüttet, 50 ccm der Bichromatlösung und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) zugesetzt, mehrfach umgerührt, nochmals 5 ccm verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und während $^1/_4$ Stunde häufig umgerührt. Wenn alles bis auf einen kleinen erdigen Rest gelöst ist, setzt man etwa 100 ccm Wasser, 10 ccm destillierte Schwefelsäure und 25 ccm der $FeSO_4$-Lösung hinzu, rührt um und läßt von der $FeSO_4$-Lösung aus der Bürette Mengen von je 1 ccm so lange unter Umrühren einfließen, bis ein Tropfen der Lösung

beim Zusammenbringen mit einem Tropfen Ferricyankaliumlösung auf der Porzellanplatte eine deutlich-blaue Färbung gibt. Darauf wird mit der Bichromatlösung bis zum Verschwinden dieser Reaktion zurücktitriert. Man zieht von dem Gesamtverbrauche an Bichromatlösung die Anzahl ccm ab, welche dem zugesetzten Ferrosulfat entsprechen, multipliziert das in den übrig bleibenden ccm Bichromatlösung enthaltene Gewicht des $K_2Cr_2O_7$ mit 0,6662 und findet so das in der angewendeten Menge Zinkstaub enthaltene metallische Zink. (Da die kleinen Mengen von metallischem Eisen und Kadmium ebenfalls entsprechende Mengen von Chromsäure reduzieren, findet man natürlich den Gehalt stets etwas zu hoch.) Arsen bestimmt man im Zinkstaub wie im Handelszink (S. 321. b.).

G. Klemp (Zsch. analyt. Ch. **29**, 253) empfiehlt eine jodometrische Wertbestimmung des Zinkstaubes. Man löst eine kleine Menge Substanz in einer alkalisch gemachten Kaliumjodatlösung durch Schütteln auf, wobei eine dem met. Zink entsprechende Menge Jodat zu Jodid reduziert wird.

$$15\,Zn + 30\,KHO = 15\,Zn(OK)_2 + 15\,H_2.$$
$$5\,KJO_3 + 15\,H_2 = 5\,KJ\ 15\,H_2O$$
$$5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 6\,J.$$

6 J entsprechen also 15 Zn, oder 1 Tl. Jod — 1,2889 Tl. Zink. Die Lösung wird nach der Lösung des Zinkstaubes mit Schwefelsäure angesäuert, die Luft durch Kohlensäure verdrängt, das freigemachte Jod abdestilliert, in wäßriger KJ-Lösung aufgefangen und darin mit Natriumthiosulfat titriert.

Ebenfalls auf der Reduktionsfähigkeit des Zinkstaubes beruht die schnell auszuführende Wertbestimmung nach Wahl. Man schüttelt 0,5 g Substanz mit Wasser so lange, bis alles benetzt ist, setzt 15 g reinen Eisenalaun hinzu und schüttelt wieder.

$$Fe_2(SO_4)_3 + Zn = ZnSO_4 + 2\,FeSO_4.$$

Nach der Zersetzung werden 25 ccm Schwefelsäure zugefügt, verdünnt, abgekühlt, zu 250 ccm aufgefüllt und in 50 ccm nach Zusatz von Fluorkalium das Ferrosalz mit Permanganat titriert. Es empfiehlt sich, während der Umsetzung Kohlensäure durch den Kolben zu leiten.

R. Fresenius schlug vor, den Zinkgehalt aus dem Volumen des mit Säuren entwickelten Wasserstoffs zu bestimmen, Beilstein und Jawein bildeten diese Methode weiter aus. Fr. Meyer (Zsch. angew. Chem. 1894, 131, 435) beschrieb einen besonderen Apparat für diese Bestimmung. Man kann dazu aber auch das Azotometer (Bd. I, S. 144), das Nitrometer mit Anhängeflaschen (Bd. I, S. 156) oder das Gasvolumeter (Bd. I, S. 158) benutzen. Ein einfacher Apparat ist ferner von O. Bach beschrieben worden (Zsch. angew. Chem. 1894, 291). Das

in allen diesen Fällen zunächst erhaltene Volumen des entwickelten Wasserstoffs ist in bekannter Weise auf den Normalzustand (0°, 760 mm Druck und Trockenheitszustand) zu reduzieren. Bei Annahme des Gewichtes von 0,08958 g für 1 l Wasserstoff und 65,40 für das Atomgewicht des Zinks muß man die gefundene Zahl von ccm Wasserstoff mit 0,00290717 multiplizieren, um das Gewicht des im Zinkstaub enthaltenen Zinks in g zu finden. Auch bei diesen Methoden wirken die metallischen Verunreinigungen im Zinkstaub (Fe, Cd) wie Zink selbst, was indessen praktisch ohne Bedeutung ist.

3. Für Legierungen. Zinkhaltige Legierungen (Messing, Tombak etc.) werden nach den S. 246 u. f. beschriebenen Methoden untersucht. Mit wenig Zinn (bis zu 5 Proz.) legiert, wird Zink für Guß manchmal angewendet. Zur Analyse behandelt man 1—2 g mit starker Salpetersäure (wodurch sich die Zinnsäure dichter abscheidet als bei Anwendung der gewöhnlichen Säure vom spez. Gew. 1,2), setzt 100 ccm kochenden Wasser hinzu, kocht 5 Minuten, filtriert die Zinnsäure ab u. s. w. wie bei der Bronzeanalyse.

Hartzink oder Bodenzink vom Verzinken (Galvanisieren) des Eisens enthält bis zu 6 Proz. Eisen und einige Prozente Blei. Man erwärmt einige g Späne im Kolben mit einem großen Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) bis die Wasserstoffentwickelung aufhört, dekantiert die Lösung von dem abgeschiedenen, schwammigen Blei, kühlt sie ab und titriert das Eisen darin mit Permanganat. Das Blei löst man in wenig Salpetersäure, dampft die Lösung mit Schwefelsäure ab und bestimmt es in gewöhnlicher Weise als $PbSO_4$. Eine besondere Zinkbestimmung wird bei diesem Metallabfalle gewöhnlich nicht verlangt.

4. Für Zinkkrätzen und Aschen. Von Zinkkrätzen vom Einschmelzen alten Zinks (Schmelzereiasche) und Zinkaschen vom Verzinken des Eisens (Salmiakschlacken) wird eine größere Probe durch Sieben in eine feine und eine grobe Partie getrennt und die letztere im eisernen Mörser so lange gestampft, bis die Metallkörner von der Oxydschicht befreit sind. Man siebt das Gestampfte, wägt das Grobe und das Feine nebst dem zuerst Abgesiebten für sich und wägt im Verhältnis beider zusammen 10 g ab. Diese werden in starker Salzsäure (bei sehr bleireichen Aschen ist besser Salpetersäure anzuwenden) gelöst und die Lösung, ohne zu filtrieren, zu 1 Liter aufgefüllt. In 100 ccm dieser Lösung wird Pb und Cu durch Schwefelwasserstoff gefällt; das Filtrat zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht, nach dem Abkühlen in ein großes Becherglas gespült, mit einigen Tropfen Kongorotlösung versetzt und mit verdünntem Ammoniak so lange neutralisiert, bis die Lösung schwach rot erscheint. Darauf wird die Lösung zu 600 ccm verdünnt und bis zur Sättigung ($1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden) Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach mehr-

ständigem Stehen wird das Schwefelzink abfiltriert, nach Methode 1 weiter behandelt und schließlich als ZnS gewogen. Aus dem Filtrate lassen sich noch ca. 3 mg Zink erhalten.

Chlorbestimmung in Salmiakschlacken. Eine Durchschnittsprobe von 5 g wird in der Kälte mit einem großen Ueberschusse von verdünnter Salpetersäure (1 Vol. vom spez. Gew. 1,2 mit 1 Vol. Wasser verdünnt) einige Zeit geschüttelt, die Lösung in einen $^1/_2$-Literkolben filtriert, das Filtrat aufgefüllt, 100 ccm davon entnommen und mit einem Überschusse von Höllensteinlösung gefällt. Man wägt das Ag Cl schließlich als solches und berechnet daraus den Gehalt an Chlor. Ag Cl $\times$ 0,2473 = Chlor.

Zinkweißrückstände bestehen aus gröberen Zinkoxydpartikeln mit wenig Metall und Sand. Man löst 1 g in heißer Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak, erhitzt, filtriert und titriert je $^1/_5$ des Filtrats mit Na_2S-Lösung nach dem Schaffnerschen Verfahren (siehe maßanalytische Methode a).

Ofenbrüche und Räumasche werden wie Erze untersucht, desgleichen Flugstaub, der außer Zn O gewöhnlich größere Mengen von Pb O, Pb SO_4 etc. enthält.

Kadmium.

Man kennt nur ein Kadmiummineral, den Greenockit, Cd S, mit 77,6 Proz. Cd, der am häufigsten als gelber, erdiger Anflug auf Zinkblende angetroffen wird und keine technische Bedeutung besitzt; viel häufiger kommt Kadmium als Cd S bez. Cd CO_3 in Zinkerzen vor, die Spuren bis zu 6 Proz., enthalten. Das Metall wird auf den Zinkhütten aus Nebenprodukten von der Zinkgewinnung, dem Zinkrauch, der Anfangspoussière und Flugstaub dargestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

A. Bestimmung des Kadmiums.

Das aus mäßig sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällte CdS kann, wenn frei von Schwefel, auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° als CdS gewogen werden. Nach Dr. Th. Fischer[1]) von der Kgl. chemisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin fällt es quantitativ und frei von Zink aus Lösungen, die in 100 ccm 10 ccm der gewöhnlichen 25-proz. Salzsäure (spec. Gew. 1,125) und 1 g krystallisiertes Cd-Sulfat enthalten. Man bestimmt das Kadmium am besten als Cd SO_4, indem man das CdS in heißer, schwacher Salpeter-

[1]) Freundliche. Privatmitteilung.

säure löst, die Lösung in einem gewogenen Tiegel mit einem kleinen Überschusse von Schwefelsäure eindampft, die Schwefelsäure verjagt und den Rückstand mäßig glüht. $CdSO_4 \times 0,5391 =$ Kadmium.

Die maßanalytischen und die elektrolytischen Bestimmungsmethoden[1]) haben keinen praktischen Wert.

Trennung des Kadmiums von anderen Metallen (siehe auch Analyse von Handelsblei S. 260, Woodmetall S. 255 und Handelszink S. 321). Vorhandenes Blei wird als Sulfat abgeschieden; fällt man die 10—13 Vol.-Proz. Salzsäure (siehe oben) enthaltende Lösung durch Schwefelwasserstoff und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelammonium, so kommen nur noch Cu und Bi in Frage. Man löst die Schwefelmetalle in heißer schwacher Salpetersäure, dampft ab, beseitigt das Wismut als Oxychlorid, fällt aus dem Filtrate davon Cd und Cu durch Schwefelwasserstoff und löst geringe Mengen von Cu aus dem Niederschlage durch erwärmte Cyankaliumlösung. Ist reichlich Cu vorhanden, so löst man den Niederschlag in Salpetersäure, dampft ab und fällt aus der über 5 Proz. Schwefelsäure enthaltenden Lösung nur das Kupfer elektrolytisch, oder man neutralisiert die salpetersaure Lösung mit Kali oder Natron, erwärmt sie mit einem Überschusse von Cyankalium, fällt durch Zusatz von wenig $(NH_4)_2S$-Lösung das Cd als CdS aus und bestimmt es schließlich als $CdSO_4$. Von sehr viel Zink, etwas Eisen und Mangan (Erzlösungen) trennt man Kadmium nach der Abscheidung des Bleies als Sulfat, indem man die Lösung mit einem reichlichen Überschusse von Ätznatron erwärmt, verdünnt, abkühlt, filtriert, den Niederschlag mit natronhaltigem Wasser auswäscht, ihm das Kadmiumhydroxyd durch Ammoniak entzieht, die ammoniakalische Lösung neutralisiert, mit 10 Vol.-Proz. Salzsäure versetzt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte reines CdS ausfällt und dies in $CdSO_4$ überführt. Aus den sehr Fe- und Al-reichen Lösungen von gemeinem Galmei scheidet man zunächst das Blei ab, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, löst das etwas ZnS enthaltende CdS in einer abgemessenen Menge heißer Salzsäure, verdünnt die Lösung bis zu einem Gehalte von 10 Vol.-Proz. Salzsäure und fällt dann durch Schwefelwasserstoff reines CdS.

B. Untersuchung kadmiumhaltiger Zinkerze und Hüttenprodukte.

Erze, Zinkrauch und Flugstaub. Minor (Chem.-Ztg., 1890 No. 3) löst Erze etc. in Salzsäure, bezw. Königswasser, dampft zur Abscheidung des Bleies mit überschüssiger Schwefelsäure ab, filtriert, fällt aus de[m]

[1]) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse. — Neumann, Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie.

ösung durch Schwefelwasserstoff zinkhaltiges CdS, löst dieses in heißer alzsäure, verjagt den Schwefelwasserstoff, trägt die Lösung in heiße atronlauge ein, kocht, filtriert das Kadmiumhydroxyd ab, wäscht es aerst mit 1-proz. Natronlauge, dann mit heißem Wasser aus, trocknet, erkohlt das Filter im Roseschen Tiegel bei mäßiger Hitze, legt den eckel auf, leitet Sauerstoff in den Tiegel und erhitzt zum schwachen lühen. Das zurückbleibende CdO wird gewogen. $CdO \times 0,8754 =$ Kadmium. (Beim zu starken Erhitzen der Filterkohle kann sich etwas Cd verflüchtigen; man löst besser das ausgewaschene Hydroxyd in heißer verdünnter Salzsäure, dampft die Lösung im gewogenen Porzellantiegel mit einem kleinen Überschusse von Schwefelsäure ab und bestimmt das Cd als $CdSO_4$. Siehe oben.)

Wenn eine heiße, salzsaure oder schwefelsaure Zinkerzlösung mit Natriumthiosulfat versetzt und gekocht wird, fällt kein CdS aus.

Zinkstaub (Poussière). Man löst eine Durchschnittsprobe von 20—40 g in einem mäßigen Überschusse von Salzsäure, filtriert, entnimmt von dem (zu 1 bezw. 2 Litern aufgefüllten) Filtrate 50 bezw. 100 ccm, verdünnt zu 300—500 ccm, fällt durch Schwefelwasserstoff, löst den zinkhaltigen CdS-Niederschlag in einer abgemessenen Menge heißer Salzsäure, verdünnt die Lösung bis zu einem Gehalte von 10 Vol.-Proz. Salzsäure, fällt durch Schwefelwasserstoff reines CdS und wägt es als $CdSO_4$ wie oben.

Rohzink und Handelszink. Man behandelt eine größere Einwage (50—100 g) mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure in der Wärme, dekantiert die Lösung ab, löst den alles Cd und Pb enthaltenden Rückstand in verdünnter Salpetersäure, dampft zur Abscheidung des Bleies mit einem kleinen Überschusse von Schwefelsäure ab, nimmt mit Wasser auf, bringt das $PbSO_4$ auf ein Filter, setzt dem Filtrate 10 Vol.-Proz. Salzsäure (1,125 spez. Gew.) zu, leitet 1 Stunde Schwefelwasserstoff ein, filtriert, übergießt das Filter mit heißer Salzsäure (wobei etwa vorhandenes CuS ungelöst bleibt), verdünnt entsprechend, fällt durch Schwefelwasserstoff reines CdS u. s. w. Oder man dampft die salzsaure Lösung sofort mit etwas Schwefelsäure ab und bestimmt das $CdSO_4$.

C. Metallisches Kadmium.

Das Handelsmetall enthält gewöhnlich ca. 99 Proz. Cd und ist hauptsächlich durch Zn, wenig Pb und Fe, seltener Cu verunreinigt.

Zur Analyse löst man 2 g in 50 ccm 10-proz. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure in einer bedeckten Schale in der Wärme auf, dampft ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert vom $PbSO_4$ ab in einen großen Platintiegel und fällt aus der etwa 100 ccm betragenden

Flüssigkeit das Kupfer elektrolytisch. Die entkupferte Lösung wird in einem Becherglase zu etwa 400 ccm verdünnt, 40 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,125) hinzugefügt, durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Kadmium als CdS ausgefällt und dieses mit verdünntem H_2S-Wasser, dem 10 Vol.-Proz. Salzsäure zugesetzt worden sind, ausgewaschen. Das Filtrat vom CdS dampft man zur Beseitigung der Salzsäure ab, verjagt die meiste Schwefelsäure, nimmt den erkalteten Rückstand mit Wasser auf, setzt einen kleinen Überschuß von Na_2CO_3 hinzu, kocht 10 Min., filtriert das Fe-haltige Zinkkarbonat ab (s. Zink), wäscht es mit heißem Wasser aus, trocknet das Filter, bringt die Substanz herunter, verascht das Filter im gewogenen Porzellantiegel, bringt das $ZnCO_3$ in den Tiegel, glüht und wägt. Nach dem Wägen löst man das unreine ZnO in Salzsäure, verdünnt die Lösung, erwärmt sie auf 70° C., setzt Jodkalium hinzu, kühlt ab und titriert das freie Jod bei Gegenwart von Stärkelösung mit einer gestellten Lösung von Natriumthiosulfat. Das so bestimmte Eisen wird als Fe_2O_3 von dem gewogenen unreinen Zinkoxyd in Abzug gebracht.

D. Kadmiumlegierungen.

Die mit Kadmiumzusätzen hergestellten, leicht schmelzbaren Legierungen werden wie das Woodmetall (s. „Wismut“ S. 282) analysiert. Seit einigen Jahren wird viel Kadmium zu einer Legierung, die als „Lot“ für Aluminiumgegenstände benutzt wird, verbraucht. In „altem Aluminium“ läßt sich daher häufig eine Spur Cd sowie Bi und Sn nachweisen. Aus dem in der Zahnheilkunde benutzten Kadmiumamalgam läßt sich zur analytischen Bestimmung das Quecksilber wegen der Flüchtigkeit des Kadmiums nicht abdestillieren. Man löst 1 g Substanz in Salpetersäure, dampft ab, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, fällt das Quecksilber aus der Lösung durch phosphorige Säure (PCl_3 und Wasser) als Chlorür und aus dem Filtrat hiervon nach dem Verdünnen mit Wasser das Cd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als CdS u. s. w.

Nickel und Kobalt.

Diese beiden in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlichen Metalle begleiten sich stets in ihren Erzen, sammeln sich gemeinsam in den daraus gewonnenen Hüttenprodukten an und werden zuletzt von einander geschieden. Auch bei der Ausführung der trockenen und der nassen Proben werden zunächst immer Gemische von Verbindungen der beiden Metalle mit anderen Elementen erhalten. Die trockenen oder dokimastischen Proben (s. Kerl, Metallurgische Probierkunst, II. Aufl.

und Probierbuch II. Aufl.) nach Plattner geben namentlich mit kupferarmen Erzen dem geübten Probierer sehr gute Resultate und sind auf den Nickel- und Kobaltwerken als Betriebsproben in Anwendung. Zur genauen Bestimmung von Nickel, Kobalt, der sonst vorhandenen nutzbaren Metalle und der Verunreinigungen werden ausschließlich gewichtsanalytische Methoden befolgt und die beiden Metalle selbst fast nur noch durch die Elektrolyse abgeschieden. Die wichtigsten *Erze* sind:

Kupfernickel, Rotnickelkies, NiAs, mit 43,5 Proz. Ni; das Arsen ist in manchen Varietäten stark (bis zu 28 Proz.) durch Antimon ersetzt.

Weißnickelkies, $NiAs_2$, mit 28,2 Proz. Ni; häufig ist darin Nickel durch Kobalt und Eisen (bis zu 17 Proz. Fe) vertreten.

Nickelkies, Haarkies, NiS, mit 64,5 Proz. Ni.

Antimonnickel, NiSb, mit 32,2 Proz. Ni. Antimonnickelglanz, Ullmannit, NiSbS, mit 27,35 Proz. Ni. Arsennickelglanz, Gersdorffit, NiAsS, mit 35,15 Proz. Ni.

Wasserhaltige Ni-Mg-Silikate. Rewdanskit, bis zu 18 Proz. Ni enthaltend, Garnierit (Noumeït) mit bis zu 30 Proz. Ni und viele ähnliche Ni-haltige Silikate. In großen Massen kommen vor: nickelhaltige Magnetkiese, Schwefelkiese und Kupferkiese.

Speiskobalt, $CoAs_2$, mit 28 Proz. Co im reinsten Zustande, sehr häufig beträchtlich Eisen und Nickel enthaltend.

Glanzkobalt, CoAsS, mit 35,5 Proz. Co, häufig mit hohem Eisengehalte.

Kobaltnickelkies 2RS, $3R_2S_3$ (R=Ni, Co, Fe) mit 11—40,7 Proz. Co und 14,6—42,6 Proz. Ni.

Schwarzer Erdkobalt oder Kobaltmanganerz, enthält bis zu 15 Proz. Kobalt.

A. Trennung des Nickels und Kobalts von anderen Metallen und gemeinsame Abscheidung beider als Metalle.

Fein gepulverte Erze, Speisen und Steine löst man durch Erwärmen mit Königswasser (20 ccm für 1 g Substanz) im Kolben, kocht die Lösung ein, dampft den Rückstand mit Salzsäure zur Trockne, nimmt ihn mit verdünnter Salzsäure wieder auf und fällt durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme As, Sb, Cu, Pb, Bi etc. Die Lösung arsenikalischer Erze und Speisen wird vorher wiederholt mit Zusätzen von wäßriger schwefliger Säure gekocht, um alle As_2O_5 zu As_2O_3 zu reduzieren, und dann erst mit Schwefelwasserstoff behandelt; sehr zu empfehlen ist auch das vorhergehende Rösten derartiger Substanzen, wodurch der größte Teil des vorhandenen Arsens, Antimons und Schwefels entfernt wird. Das auf Röstscherben ausgebreitete Pulver wird

zuerst in dunkler Rotglut in der Muffel geröstet, dem erkalteten Röstgute das gleiche Volumen Holzkohlenpulver eingemischt, die Röstung bei hoher Hitze ausgeführt und noch einmal wiederholt. (Auch Ni- und Co-arme Kiese und Steine, deren Lösung man nach dem Rotheschen Verfahren, S. 334, weiter behandeln will, werden vorher geröstet bezw. totgeröstet.) Zur Beseitigung etwa vorhandenen Zinks wird aus dem Filtrate vom H_2S-Niederschlage der Schwefelwasserstoff fortgekocht, etwas Bromwasser zugesetzt, die abgekühlte Lösung nach dem Zusatze einiger Tropfen Kongorotlösung fast vollständig neutralisiert und durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Zink als ZnS gefällt (siehe S. 318). Das Filtrat vom ZnS wird über freiem Feuer eingedampft, im konzentrierten Zustande durch wenig Salpetersäure das Eisen darin oxydiert, die abgekühlte Lösung durch Natronlauge (oder Na_2CO_3-Lösung) neutralisiert, Natriumacetat (das 6-fache Gewicht vom vermuteten Fe-Gehalte) zugesetzt, mit viel Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und 5 Minuten darin erhalten. Man filtriert dann den sehr voluminösen, alles Fe und Al als basische Acetate enthaltenden Niederschlag ab und wäscht ihn mit heißem Wasser aus. Da er stets Ni und Co zurückhält, muß er mindestens noch einmal wieder gelöst und die Lösung (nach dem Neutralisieren und dem Zusatze von Natriumacetat) gekocht werden; bei hohem Eisengehalte der Substanz läßt sich selbst in dem vierten Filtrate noch Ni nachweisen. Die vereinigten Filtrate werden in einer Porzellanschale erhitzt, Natronlauge und Bromwasser im Überschusse zugesetzt. Der alles Ni, Co und Mn enthaltende schwarzbraune Niederschlag wird nach dem Zusammenballen abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, in mit wäßriger schwefliger Säure versetzter, verdünnter und heißer Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Wenn der Mangangehalt der Substanz nicht mehr als einige Prozente beträgt, wird die Lösung in ein Becherglas (200 ccm Inhalt) gespült, mit Ammoniak (30—50 ccm) stark übersättigt, etwa 30 ccm einer kaltgesättigten $(NH_4)_2SO_4$-Lösung hinzugefügt[1]), die etwa 150 ccm Vol. besitzende Flüssigkeit umgerührt, Konus und Spirale eingetaucht und Ni + Co elektrolytisch als fest auf dem Platinkonus haftende Metalle durch einen Strom von 2,8—3,3 Volt Spannung und 0,5—1,5 Ampère pro 100 qcm Kathodenfläche bei gewöhnlicher Temperatur ausgefällt. Hierbei scheidet sich alles Mangan als wasserhaltiges MnO_2 ab, das in Flocken in der Flüssigkeit schwimmt und nur zum kleinsten Teile die Spirale überzieht. Ein hoher Mangangehalt beeinträchtigt die Elektrolyse. In diesem Falle wird die Lösung der Sulfate von Ni, Co und Mn (siehe oben) in eine Druckflasche von ca. $^1/_2$ Liter Inhalt gespült, mit Ammoniak

[1]) Verfahren von Fresenius und Bergmann.

neutralisiert, 30 ccm einer durch Neutralisieren von Essigsäure mit Ammoniak hergestellten Ammoniumacetatlösung und 20 ccm 50-proz. Essigsäure zugesetzt, zu 300—400 ccm verdünnt, 1 bis 2 Stunden hindurch Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Verschluß verschraubt, die Flasche in ein kaltes Wasserbad gestellt und dieses innerhalb einer Stunde zum Sieden erhitzt. Ni und Co scheiden sich als schwarze Schwefelmetalle, z. Tl. fest an der Flaschenwandung haftend, ab. Man läßt die Flasche im Kochtopfe auf ca. 50° C. abkühlen, nimmt sie heraus, öffnet den Verschluß, bringt die Schwefelmetalle auf ein Filter, wäscht mit Wasser aus, dem etwas Essigsäure und H_2S-Wasser zugesetzt worden ist, spült die Schwefelmetalle vom Filter in eine Porzellanschale und verdampft das Wasser. Das Filter wird verascht und die Asche in die Schale gebracht, in der man jetzt (nach dem Bedecken mit einem Uhrglase) Ni S und Co S durch starke Salpetersäure mit kleinen Zusätzen von Salzsäure durch Erwärmen löst. Die in der Flasche gebliebene Menge der Schwefelmetalle löst man ebenfalls in heißem Königswasser, bringt die Lösung in die Schale, setzt einen Überschuß von 50-proz. Schwefelsäure hinzu, dampft ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert die Lösung von dem abgeschiedenen, blaßgelben Schwefel ab, übersättigt sie stark mit Ammoniak, setzt reichlich (siehe oben) Ammoniumsulfat hinzu und fällt jetzt Ni und Co elektrolytisch mit Benutzung des Zylinders, des Konus, der Schale oder des Tiegels (siehe „elektrolytische Kupferbestimmung"). Je nach der Intensität des Stromes wird die Lösung, wenn mehrere dcg bis 2 g Ni + Co auszufällen sind, nach 6—12 Stunden dadurch auf etwa noch in der Lösung befindliches Metall geprüft, daß man 1—2 ccm mit der Pipette herausnimmt, einige ccm H_2S-Wasser hinzusetzt und im Reagensglase erhitzt; wenn hierbei keine gelbliche oder bräunliche Färbung auftritt, ist die Ausfällung beendet. (Besonders zu beachten ist, daß geringe Mengen von Nitraten oder Chloriden in der Lösung die vollständige Ausfällung durch den Strom sehr erheblich verzögern.) Das Auswaschen geschieht ohne Stromunterbrechung. Man spült die Kathode wiederholt mit reinem Wasser, zuletzt mit absolutem Alkohol ab, trocknet Schale bezw. Tiegel auf dem kochenden Wasserbade, den Zylinder bezw. den Konus über einer erhitzten Schale und wägt nach einer halben Stunde. (Verfasser hält die vielfach empfohlene Benutzung von Äther zum Trocknen von elektrolytischen Metallniederschlägen für ganz überflüssig, zumal Äther ein Sauerstoffüberträger ist.) Elektrolytisch gefälltes Nickel ist metallisch rein und besitzt eine gelblich-graue Farbe; Kobalt ist dunkler grau und enthält nach Cl. Winkler (Zsch. anorg. Ch. 8, 291) stets etwas Sauerstoff, und zwar bis zu 1,88 Proz. der ganzen Kobaltmenge als $Co_2O_3 + 2H_2O$. Die Genauigkeit der technischen Bestimmung wird hierdurch nicht nennenswert beeinträchtigt.

Bei der schnellen elektrolytischen Abscheidung von Nickel und Kobalt durch einen Strom von 1—1,5 Ampère erwärmt sich die Lösung stark und verliert viel Ammoniak; um dies zu verhindern, kühlt man z. B. den als Kathode dienenden Tiegel durch Einstellen in eine z. Tl. mit Wasser gefüllte Platinschale.

Vor der Einführung der Elektrolyse fällte man Ni und Co allgemein aus der Lösung der Schwefelmetalle durch Übersättigen mit reinem Ätznatron, Erhitzen und Zusatz von Chlor- oder Bromwasser als Hydrate der Sesquioxyde Ni $(OH)_3$ und Co $(OH)_3$, wusch den auf einem aschenfreien Filter gesammelten Niederschlag anhaltend mit heißem Wasser aus, trocknete ihn, veraschte das Filter in einem kleinen und ausschließlich hierzu benutzten Platintiegel und reduzierte darin die Oxyde durch fortgesetztes und starkes Glühen im Wasserstoffstrome. Wegen des unvermeidlichen Alkalirückhaltes mußte das schwammige Metall mit heißem Wasser extrahiert und dann im Luftbade getrocknet werden. Wo elektrolytische Einrichtungen fehlen, ist diese Methode auch jetzt noch durchaus angebracht.

Besonders langwierig ist die genaue Ni- und Co-Bestimmung in eisenreichen Substanzen, weil der Niederschlag von basischem Ferriacetat (bezw. Sulfat) selbst aus stark verdünnter Lösung erhebliche Mengen von Ni und Co mitreißt und sich erst nach 4—5-maliger Fällung (z. B. bei der Analyse von Nickelstahl) fast frei davon abscheidet. Dieser große Übelstand ist durch die Äthermethode von J. Rothe (oben S. 10 ff.) vollständig beseitigt. Das Verfahren verlangt das Vorhandensein des Fe als $Fe_2 Cl_6$ in konzentrierter salzsaurer Lösung. Man dampft das Filtrat vom H_2 S-Niederschlage ein, oxydiert mit Salpetersäure, dampft auf dem Wasserbade ab, wiederholt dies mit 30—50 ccm Salzsäure, bringt die dickflüssige Lösung in den Rotheschen Schüttelapparat und spült 3 mal mit kleinen Portionen reiner Salzsäure vom spez. Gew. 1,1 (20-proz.) nach. Bei hohem Eisengehalte der Substanz (z. B. nickelarmer Pyrit oder Magnetkies) setzt man darauf für je 1 g vermuteten Eisengehalt 6 ccm mit Äther (durch Schütteln unter Abkühlung) gesättigter rauchender Salzsäure hinzu; bei mäßigem Eisengehalte ist dieser Zusatz nicht nötig. Dann läßt man 75—100 ccm alkoholfreien Äther einfließen, kühlt den Apparat unter der Wasserleitung ab, schüttelt ihn kräftig und überläßt ihn 5 Minuten der Ruhe. Alles Eisen (bis auf 1—2 mg) geht in den Äther, Ni, Mn, Al und fast alles Co in die wäßrig-salzsaure Lösung. Durch wiederholtes Ausschütteln der nach dem Ablassen der wäßrig-salzsauren Lösung in der oberen Kugel verbliebenen Äther-$Fe_2 Cl_6$-Lösung mit je 10 ccm der mit Äther gesättigten Salzsäure von 1,1 spez. Gew. läßt sich alles Kobalt in kurzer Zeit daraus entfernen. Zuletzt schüttelt man die in der unteren Kugel be-

findliche wäßrig-salzsaure Lösung **zur Entfernung des geringen Eisen**chloridrückhaltes mit 75—**100 ccm Äther aus, läßt** sie in eine flache Porzellan**schale** (15 **cm** Durchmesser) fließen, setzt einen Überschuß von **50-proz.** Schwefelsäure hinzu, bedeckt, erwärmt zur Verflüchtigung des gelösten Äthers gelinde ($^1/_4$ Stunde) auf dem Wasserbade, dampft ab, wiederholt dies mit Zusatz einiger ccm Wasser, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, versetzt die Lösung mit viel Ammoniak und Ammoniumsulfat und elektrolysiert (siehe oben). Wenn viel Mangan, Aluminium, Magnesium, auch etwas Zink in der Substanz enthalten ist, fällt man zweckmäßig die Tonerde durch Na-Acetat und Kochen, aus dem mit Ammoniumacetat und Essigsäure versetzten Filtrate Ni und Co als Schwefelmetalle in der Druckflasche (siehe oben), löst etwa mitgefallenes Zn S durch Behandeln der Schwefelmetalle mit heißer, verdünnter und mit H_2 S-Wasser versetzter Salzsäure, löst das reine NiS und CoS in Königswasser, dampft die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure ab und elektrolysiert schließlich. Nach einem älteren, von Mackintosh (Zsch. analyt. Ch. 1888, 508) empfohlenen und für technische Zwecke hinreichend genauen Verfahren bestimmt man Ni und Co in armen und eisenreichen Substanzen (Magnetkiesen etc.), indem man das salzsaure Filtrat vom H_2 S-Niederschlage mit Ammoniak schwach übersättigt, reichlich Schwefelammonium zusetzt, erwärmt und dann mit einem großen Überschusse von 5-proz. Salzsäure einige Zeit digeriert; Fe S, Zn S, Mn S, Al_2O_3 und Spuren von Ni S und Co S gehen in Lösung. Der mit schwach salzsaurem H_2S-Wasser ausgewaschene Niederschlag (Ni S, Co S, wenig Fe S) wird in Königswasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure abgedampft, bis Dämpfe von Schwefelsäure entweichen, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, Ammoniak zugesetzt und Ni + Co elektrolytisch abgeschieden. In Erzen mit hohem Mangangehalte bestimmt W. Witter[1]) Ni und Co in folgender Weise: Fe und Al werden wie gewöhnlich als basische Acetate gefällt, aus den vereinigten Filtraten Ni, Co und Mn durch Natron und Bromwasser in der Wärme niedergeschlagen, gelöst und die Lösung elektrolysiert. Nachdem (nach mehreren Stunden) das meiste Ni und Co ausgefällt ist, wird der Konus abgespült, getrocknet und gewogen. Die Flüssigkeit im Becherglase wird mit Zusatz von Salzsäure erwärmt, bis sich alles Mangandioxydhydrat gelöst hat, dann ammoniakalisch gemacht, Schwefelammonium zugesetzt, wieder erwärmt, mit 5-proz. Salzsäure angesäuert (wobei alles Mn S in Lösung geht), filtriert u. s. w. wie oben. Man erhält so alles vom Mangandioxyd zurückgehaltene Ni und Co, das demselben selbst bei sehr lange fortgesetzter Elektrolyse nicht vollständig entzogen werden kann.

---

[1]) Freundliche Privatmitteilung.

B. Trennung von Nickel und Kobalt.

1. Durch Kaliumnitrit (nach Fischer und Stromeyer).

Man löst das elektrolytisch gefällte Gemisch beider Metalle von der Elektrode durch heiße, verdünnte Salpetersäure (1 Vol. Säure vom sp. Gew. 1,2 : 3 Vol. Wasser) und dampft die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade ab. Den Rückstand nimmt man mit wenigen ccm Wasser auf, setzt etwa 5 g Kaliumnitrit (in kaltgesättigter wäßriger Lösung) und so viel Essigsäure hinzu, bis salpetrige Säure entweicht. Das Kobalt scheidet sich als bräunlichgelbes Kobalti-Kaliumnitrit ab; nach etwa 24 Stunden ist die Abscheidung eine vollständige. Man filtriert alsdann und wäscht die Kobaltverbindung mit einer kaltgesättigten Lösung von Kaliumsulfat aus, löst sie in heißer, verdünnter Schwefelsäure, dampft die rosenrote Lösung auf dem Wasserbade ab, spült sie in einen großen Platintiegel, übersättigt sie stark mit Ammoniak, setzt reichlich Ammoniumsulfat hinzu, fällt das Kobalt elektrolytisch und ermittelt den Nickelgehalt der Substanz aus der Differenz. Hatte man Ni + Co durch Reduktion der Sesquioxyde im Platintiegel bestimmt, so schüttet man den Metallschwamm aus, löst ihn u. s. w. und wägt den Tiegel zurück; etwas Ni und Co legiert sich bei dem starken Glühen im Wasserstoffstrome oberflächlich mit dem Platin.

Diese Methode ist für alle Fälle geeignet, namentlich wenn viel Kobalt neben wenig Nickel vorhanden ist.

Aus dem Filtrate vom Kobalti-Kaliumnitrit kann man durch Erhitzen mit Salzsäure im Überschuß, Verdünnen, Übersättigen mit Natron, Zusatz von Bromwasser und Erwärmen das Nickel als Trihydroxyd fällen, dieses auswaschen, trocknen und im Wasserstoffstrome reduzieren; oder in verdünnter Schwefelsäure und wäßriger schwefliger Säure lösen, abdampfen und das reine Ni durch Elektrolyse abscheiden.

2. Durch Nitroso-β-Naphtol (nach Ilinski und von Knorre, Berl. Ber. 1885, 699; Zsch. angew. Ch. 1893, 264).

Dieses bildet mit Nickel und Kobalt Verbindungen, von denen die Co-Verbindung, $[C_{10}H_6O(NO)]_3Co$, in verdünnter Salzsäure unlöslich ist. Man dampft die Lösung beider Metalle in verdünnter Salpetersäure mit einem kleinen Überschusse von Schwefelsäure ab und treibt die Salpetersäure vollständig aus. Den Rückstand löst man in Wasser, setzt 5 ccm gew. Salzsäure hinzu, erwärmt die Lösung und macht so lange Zusätze einer frisch bereiteten, heißen Lösung von Nitroso-β-Naphtol in 50-proz. Essigsäure, bis nach dem Absetzen des Niederschlages ein erneuter Zusatz des Fällungsmittels keine Fällung mehr bewirkt. Nach mehrstündigem Digerieren in gelinder Wärme filtriert man den sehr voluminösen Nieder-

hlag, der aus der Kobalti-Verbindung und viel Nitroso-β-Naphtol esteht, ab, wäscht ihn zuerst mit kalter, dann mit erwärmter 12-proz. alzsäure und schließlich mit heißem Wasser aus. Das Filter wird dann usammengelegt, in einen gewogenen Platintiegel gebracht, der Deckel ufgelegt und der Tiegel durch einen Blaubrenner mit großer Flamme rhitzt. Wenn keine brennbaren Dämpfe mehr entweichen, nimmt man len Deckel ab, legt den Tiegel schräg und äschert die schwer verbrennliche, koksartige Kohle vollständig ein, was längere Zeit (1/2 bis 1 Stunde) erfordert. Wenn man hierbei für reichlichen Luftzutritt sorgt, bleibt das Co als Co_3O_4 von schwarzer Farbe zurück; durch reduzierende Verbrennungsgase kann eine erhebliche Bildung von Co O und sogar von metallischem Kobalt eintreten: $Co_3O_4 \times 0{,}7344 =$ Kobalt.

Die Methode gibt vorzügliche Resultate; wegen des bedeutenden Volumens der Kobalti-Verbindung fällt man größere Mengen von Kobalt besser nach der Nitritmethode 1.

3. Nachweis des Kobalts. Man versetzt die von Salpetersäure freie, salzsaure Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol, erwärmt, setzt frisch bereitete Nitroso-β-Naphtollösung hinzu und kocht, wodurch sich dann das schön purpurrote Kobalti-Nitroso-β-Naphtol abscheidet; ganz geringe Spuren fallen erst nach einigem Stehen aus. Etwa ausgeschiedenes, braunes Nitroso-β-Naphtol kann durch Erwärmen in 50-proz. Essigsäure gelöst werden.

4. Nachweis des Nickels. Man versetzt die ammoniakalische, Chlorammonium enthaltende nickelhaltige Kobaltlösung mit etwas unterchlorigsaurem Natrium und erwärmt, wodurch sich das Co schnell oxydiert und dann in der dunkelrotgelben Lösung hauptsächlich als Luteosalz enthalten ist. Wird die abgekühlte und verdünnte Lösung mit etwas Kalilauge versetzt, so trübt sie sich bei Gegenwart von Nickel durch Abscheidung von Nickeloxydulhydrat.

C. Spezielle Methoden.

1. Für Erze etc. Arsen- und antimonhaltige Erze und Speisen löst man in der Wärme in Salpetersäure, Königswasser oder (nach Hampe) in Salpetersäure und Weinsäure; der Zusatz von Weinsäure (Hampe nimmt für 1 g Speise etc. 30 ccm gew. Salpetersäure und 10 g Weinsäure!) empfiehlt sich besonders, wenn eine vollständige Analyse der Substanz ausgeführt werden soll. Für die gewöhnlich vorzunehmende Bestimmung von Cu, Ni und Co empfiehlt es sich, die Substanz zuerst zu rösten, das Röstgut in Königswasser zu lösen, die Lösung einzukochen, den Rückstand mit Salzsäure zu erwärmen, nach dem Verdünnen mit Wasser längere Zeit Schwefelwasserstoff einzuleiten und das Filtrat vom

H_2S-Niederschlage nach I weiter zu behandeln. Bei einem höheren Eisengehalte der Substanz wende man die Rothesche Methode an.

Nickelhaltige Pyrite, Magnetkiese und Nickelsteine werden ebenfalls am besten zuerst geröstet, das feingepulverte Röstgut in Königswasser gelöst u. s. w. wie oben.

Garnierit und ähnliche Silikate werden entweder durch Schmelzen mit dem 3—4-fachen Gewicht Kalium-Natriumkarbonat und etwas Salpeter, oder mit dem 6-fachen Gewichte $KHSO_4$ im Platintiegel aufgeschlossen. Die alkalische Schmelze weicht man mit Wasser auf, dampft mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne, macht die SiO_2 unlöslich, fällt aus dem salzsauren Filtrate zunächst das Cu durch Schwefelwasserstoff und trennt im Filtrate vom CuS Al, Fe, Mn, Cu und Mg nach den unter I beschriebenen Methoden. Die mit $KHSO_4$ und etwas Salpeter erhaltene Schmelze behandelt man mit Wasser und etwas Salzsäure, filtriert die SiO_2 ab, fällt im Filtrat das Cu durch Schwefelwasserstoff u. s. w. wie oben. Sehr fein geriebener Garnierit kann auch durch Kochen mit Salzsäure, Königswasser oder 50-proz. Schwefelsäure zerlegt werden. Man kocht die schwefelsaure oder mit Schwefelsäure versetzte Lösung bis zum beginnenden Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen ein, behandelt die erkaltete Masse mit Wasser, filtriert, fällt aus dem Filtrate das Cu u. s. w.

Betriebsprobe: Das schwefelsaure Filtrat vom CuS-Niederschlag wird gekocht, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Bromwasser, abgekühlt, in ein Becherglas gebracht, mit Ammoniak stark übersättigt (wenn nötig, auch noch Ammoniumsulfat zugesetzt) und Ni + Co auf dem Konus elektrolytisch niedergeschlagen. Die reichlich vorhandene Tonerde und Magnesia, auch das Mangan stören hierbei nicht; wenn reichlich Eisen vorhanden ist, kann etwas Eisen metallisch in das Nickel und Kobalt gehen. Man prüft hinterher die salpetersaure Lösung von Ni und Co durch Übersättigen mit Ammoniak, filtriert etwa abgeschiedenes Eisenhydroxyd ab, wägt es als Fe_2O_3 und bringt die berechnete Menge Eisen ($Fe_2O_3 \times 0{,}6996$ = Eisen) in Abzug.

Nickelkupfersteine. a) Man löst 1—2 g Substanz in Königswasser, kocht ein, erwärmt den Rückstand mit Salzsäure, setzt Wasser hinzu, kocht, fällt das Cu durch Natriumthiosulfat und führt das CuS durch Rösten im Porzellantiegel in CuO über (siehe S. 201). Aus dem Filtrate vom CuS wird die schweflige Säure fortgekocht, das Ferrosalz oxydiert, die erkaltete Lösung mit Natronlauge neutralisiert, Natriumacetat zugesetzt u. s w., wie unter I beschrieben. Wenn der Stein bleihaltig ist, dampft man die Lösung in Königswasser mit Schwefelsäure ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert das $PbSO_4$ ab, kocht das Filtrat, setzt Natriumthiosulfat hinzu u. s. w. wie oben.

b) Man röstet 1—2 g, löst das Röstgut in Königswasser, dampft die Lösung ab und wiederholt dies mit Salzsäure (20—40 ccm), bringt die konzentrierte Lösung in den Rotheschen Schüttelapparat (siehe I), fällt aus der mit Schwefelsäure eingedampften Lösung (von Cu, Ni, Co, Mn) das Kupfer elektrolytisch, dampft die entkupferte Lösung zur Austreibung der Salpetersäure ab, nimmt mit Wasser auf, übersättigt mit Ammoniak und fällt Ni + Co auf dem Konus. Etwa vorhandenes Zink wird aus der entkupferten Lösung nach dem Neutralisieren mit Ammoniak (schwach mineralsauer zu machen) und dem Verdünnen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Zn S gefällt. Kleine Mengen von Blei finden sich bei Cu, Ni und Co und werden beim Eindampfen mit Schwefelsäure abgeschieden; wenn der Pb-Gehalt mehr als einige Zehntelprozente beträgt, fällt man besser Cu und Pb zusammen aus der salzsauren, verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff, trennt die Schwefelmetalle in bekannter Weise (Pb als $PbSO_4$ bestimmt, das Cu elektrolytisch als Metall), kocht aus dem Filtrate von den Schwefelmetallen den Schwefelwasserstoff fort, oxydiert, dampft ein und schüttelt die konzentrierte Lösung mit Äther aus.

Schlacken (z. B. nickelhaltige Kupferraffinierschlacken etc.) zerlegt man durch Königswasser, dampft ab, behandelt das Filtrat von der SiO_2 mit Schwefelwasserstoff, filtriert, oxydiert durch Salpetersäure nach dem Fortkochen des Schwefelwasserstoffs, neutralisiert mit Natronlauge, fällt Fe und Al in gewöhnlicher Weise, fällt aus dem Filtrate durch Natronlauge und Brom die Trihydroxyde von Ni und Co, löst dieselben und bestimmt die Metalle durch Elektrolyse bei Gegenwart von Mangan.

Smalte. 1 g des feinen Pulvers wird in der Platinschale mit 5 ccm 50-proz. Schwefelsäure verrührt, etwa 20 ccm Flußsäure zugesetzt, 1 Stunde gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgedampft und bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen über dem Finkener-Turme (Fig. 75, S. 235) erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, etwa abgeschiedenes $PbSO_4$ abfiltriert und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei As, Cu, Bi ausfallen können. Nach dem Fortkochen des Schwefelwasserstoffs wird das Fe im Filtrate durch Salpetersäure oxydiert und späterhin als basisches Acetat zusammen mit der Tonerde abgeschieden, aus dem Filtrate hiervon Co (Ni und Mn) durch Natronlauge und Bromwasser gefällt, die Oxyde ausgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure gelöst, nach dem Abdampfen u. s. w. Co und Ni elektrolytisch gefällt, die Flocken von MnO_2-Hydrat auf einem Filter gesammelt, getrocknet, das Filter verascht und das stark geglühte Mn_3O_4 gewogen. Co und Ni werden vom Konus gelöst und nach Methode 1 mittels Kaliumnitrit getrennt u. s. w.

Schwefel bestimmt man in Erzen, Steinen und Speisen nach dem Verfahren von Hampe (siehe S. 216).

2. *Für Handelsnickel.* Das Metall kommt als gefritteter Metallschwamm (in kleinen Würfeln und in runden Zylindern von ca. 50 mm Durchmesser und 30 mm Höhe), ferner im geschmolzenen Zustande (in Form von Anodenplatten und von Granalien) in den Handel.

Der Gehalt an Verunreinigungen (Fe, As, S, Si, C bez. Kohle) pflegt unter 1 Proz. zu betragen; Kobalt findet sich immer vor (meist ca. 1 Proz., häufig bedeutend höher, Mangan gelangt durch das Raffinierverfahren (von Krupp in Berndorf, Basse & Selve in Altena, Henry Wiggin in Birmingham) in das Metall und ist kaum als Verunreinigung zu bezeichnen. Spuren von Magnesium (ca. 0,1 Proz.) sind in dem nach dem Patente Fleitmann hergestellten, geschmolzenen Nickel enthalten. Zinn wird selten angetroffen; W. Witter[1]) fand größere Zinngehalte in japanischem Würfelnickel. Geschmolzenes Nickel kann bis zu mehreren Prozenten Kohlenstoff und etwas Silicium enthalten; in dem gefritteten Metall scheint der Kohlenstoff überwiegend nicht gebunden enthalten zu sein. Von der Reduktion des Ni O durch Mehl etc. herrührend, fanden sich im Würfelnickel geringe Mengen von Ca O, $Al_2 O_3$, Alkalien und Sand.

Nickelkupfer mit bis zu 30 Proz. Kupfer, in der Farbe nicht von Nickel zu unterscheiden, wird von einigen Werken (für die Neusilberfabriken) hergestellt und in Granalien in den Handel gebracht.

Analyse. Von Würfelnickel und solchem in Form von Rondellen schlägt man mit einem scharfen Meißel kleine Stücke ab; Granalien verwendet man als solche oder teilt sie mit dem Meißel, von Anodenplatten entnimmt man Bohrspäne. Durch Auflösen von ca. 1 g Substanz in Salpetersäure im großen Reagensglase, Verdünnen mit Wasser und Kochen prüft man auf einen etwaigen Zinngehalt; wenn solches vorhanden ist, löst man 5 g Metall in 40 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) in der Schale, verfährt wie bei der Bronzeanalyse (S. 238 u. f.), glüht die $Sn O_2$ im Platintiegel und behandelt sie zur Verflüchtigung von etwa beigemischter $Si O_2$ nach dem Wägen mit etwas Flußsäure und 1 Tropfen Schwefelsäure. Das Filtrat von der Metazinnsäure dampft man mit überschüssiger Schwefelsäure ab u. s. w. wie nachstehend. Von in Salpetersäure nahezu klar löslichem Metall wägt man 10 g ab, übergießt in einer bedeckten Porzellanschale mit 70 ccm Salpetersäure (vom spez. Gew. 1,4) und 10 ccm Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung, setzt 40 ccm 50-proz. Schwefelsäure hinzu, dampft ab und erhitzt schließlich über dem Finkener-Turme (S. 235) oder auf dem Sandbade bis zum beginnenden Entweichen von $H_2 SO_4$-Dämpfen. Der erkaltete Rückstand wird mit 150 ccm Wasser unter Umrühren auf dem kochenden Wasser

[1]) Freundliche Privatmitteilung.

bade gelöst und die Kieselsäure (Sand, etwas Kohle) abfiltriert. [Geschmolzenes Nickel enthält Silicium. Wenn das Metall viel Kupfer enthält, wird dasselbe aus der Sulfatlösung nach Zusatz von etwas Salpetersäure (z. B. in der Classenschen Schale) elektrolytisch ausgefällt (siehe „elektrolytische Cu-Bestimmung" S. 188 u. f.)] Das Filter mit der Kieselsäure wird in einem gewogenen Platintiegel verascht, die gewogene SiO_2 mit Flußsäure und 1 Tropfen Schwefelsäure erst längere Zeit mäßig erwärmt (Sand löst sich sehr langsam), abgedampft, die Schwefelsäure verjagt, geglüht und der meist aus wenig Fe_2O_3 bestehende Rückstand gewogen. Man leitet in die warme Sulfatlösung längere Zeit Schwefelwasserstoff und fällt dadurch das Cu als CuS, löst dasselbe in Salpetersäure (siehe „Kupfer"), fällt das Cu elektrolytisch und setzt die Elektrolyse etwas länger, als zur Cu-Fällung nötig, fort, um vorhandenes Arsen nachzuweisen. Handelt es sich nur um einige mg Cu, so führt man das CuS durch Rösten im Porzellantiegel in CuO über und wägt dieses. Wenn sich Arsen nachweisen läßt, bringt man das aus 10 oder 20 g Metall erhaltene salpetersäurefreie Sulfat in einen Kolben, setzt 5—10 g $FeSO_4 + aq.$, viel reine und rauchende Salzsäure hinzu und destilliert das Arsen als $AsCl_3$ ab (siehe S. 306). Das Filtrat von CuS wird eingedampft, dadurch der Schwefelwasserstoff entfernt, abgekühlt und im Meßkolben zu 500 ccm aufgefüllt. Aus 100 ccm hiervon (2 g Substanz entsprechend) fällt man Ni + Co elektrolytisch auf dem Konus (siehe I), wägt beide Metalle, bestimmt das Co als Co_3O_4 nach der Methode von Ilinski und von Knorre (siehe S. 336), filtriert die von Ni und Co befreite Lösung und fällt etwa vorhandenes Mg durch Zusatz einiger Tropfen wässriger Phosphorsäure. Zur Bestimmung von Eisen und Mangan werden die übriggebliebenen 400 ccm Lösung (8 g Substanz entsprechend) in einem Becherglase mit 1—2 Liter Wasser verdünnt, die Flüssigkeit in einem Kochtopfe angewärmt, stark mit Ammoniak übersättigt, die geklärte Lösung nach einigen Stunden abgehebert und der Niederschlag auf einem eisenfreien Filter gesammelt und kurze Zeit ausgewaschen. Man löst ihn in heißer schwacher Salzsäure, verdünnt die Lösung stark und fällt nochmals mit Ammoniak, löst wieder in Salzsäure, übersättigt die verdünnte Lösung in einer Porzellanschale stark mit Ammoniak, erwärmt, filtriert, wäscht aus, trocknet das Filter, verascht es in einem gewogenen Porzellantiegel, glüht stark bei gutem Luftzutritte und wägt das Gemisch von Fe_2O_3 und Mn_3O_4. Die Oxyde werden dann in Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure und Wasser aufgenommen, in eine Porzellanschale gespült, auf ca. 70° erhitzt, Jodkalium zugesetzt, umgerührt, abgekühlt und das freie Jod bei Gegenwart von Stärkelösung mit einer ge-

stellten Lösung von Natriumthiosulfat[1]) titriert. Das so ermittelte Fe_2O_3 wird in Abzug gebracht, der Rest ist Mn_3O_4. Wenn reichlich Fe und Mn vorhanden ist, trennt man beide in der bekannten Weise durch Natriumacetat, fällt aus dem Filtrate das Mn als Dioxyd oder Mn S, löst den Fe-Niederschlag nochmals in Salzsäure, fällt durch Ammoniak und wägt schließlich das Fe_2O_3. Das Mangan wird als Mn_3O_4 oder als Mn S gewogen.

Schwefelbestimmung. Man löst 10 g in reiner Salpetersäure, dampft den Säureüberschuß ab, dampft 2 mal mit je 100 ccm reiner Salzsäure zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf, filtriert, verdünnt zu etwa 300 ccm und fällt mit $BaCl_2$.

Kohlenstoffbestimmung. Die beim Auflösen von 10 g Würfelnickel in Salpetersäure zurückbleibende Kohle (nebst Sand) wird auf einem Asbestfilter gesammelt, ausgewaschen, das Filter auf ein Porzellanschiffchen gebracht, getrocknet, der Kohlenstoff im Porzellanrohre verbrannt und die entstandene CO_2 im Kaliapparate aufgefangen. $CO_2 \times {}^3/_{11}$ = Kohlenstoff. Wegen des geringen Gehaltes wird diese Bestimmung selten ausgeführt.

Geschmolzenes Nickel (Anodenplatten, Granalien) kann mehrere Prozente Kohlenstoff enthalten. 3 g möglichst feine Späne oder Körnchen werden in einem Becherglase mit einer konzentrierten Lösung von Kupferammoniumchlorid (150 g!) 24—48 Stunden, bez. bis zur vollständigen Auflösung des Nickels auf dem kochenden Wasserbade erwärmt, der Rückstand auf ein Asbestfilter gebracht, ausgewaschen u. s. w. wie oben. Das Nickel scheint nur graphitischen Kohlenstoff zu enthalten. Die Bestimmung der im Würfelnickel vorkommenden geringen Mengen von Tonerde, Kalk und Alkalien bietet keine Schwierigkeiten, ist aber sehr zeitraubend und wird deshalb bei technischen Untersuchungen nicht ausgeführt.

3. Für metallisches Kobalt. Das Metall kommt in Würfeln in den Handel und enthält nur geringe Mengen von Verunreinigungen (Ni, Fe, Cu, Kohle, Sand); es besitzt keine technische Bedeutung und wird wegen seines hohen Preises auch nicht zur Herstellung von Legierungen verwendet.

4. Für Nickellegierungen. Es handelt sich hauptsächlich um Legierungen mit Kupfer (Münzlegierungen, z. B. deutsche, mit 75 Proz. Cu und 25 Proz. Ni; Legierung für Geschoßmäntel, ca. 80 Proz. Cu und 20 Proz. Ni) und solche mit Kupfer und Zink (Neusilber oder Argentan, Alpakaneusilber, Nickelin etc.).

[1]) Man kann das Fe_2Cl_6 auch mit Zinnchlorür u. s. w. titrieren, oder die Lösung mit Schwefelsäure abdampfen, mit etwas Wasser verdünnen, mit Zink reduzieren und das Ferrosulfat mit Kaliumpermanganat titrieren (siehe S. 33 ff.).

Man löst 1 g Späne in 10—15 ccm Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) in einer bedeckten Porzellanschale auf dem Wasserbade, dampft die Lösung mit 5 ccm 50-proz. Schwefelsäure ab, bringt etwa abgeschiedenes Bleisulfat (aus dem Handelszink stammend) auf ein Filter und fällt aus dem mit etwas Salpetersäure versetzten Filtrate hiervon das Cu im Tiegel oder der Schale elektrolytisch (siehe S. 196 u. f.). (Wenn man das Cu durch Schwefelwasserstoff als Cu S fällen will, verdünnt man das Filtrat vom Pb SO_4 zu ca. 300 ccm und setzt 30—50 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) hinzu, um Mitfallen von Zn S zu vermeiden. Hat man diesen Zusatz unterlassen, so wäscht man den Cu S-Niederschlag zuerst mit Salzsäure aus, der etwas H_2 S-Wasser zugesetzt ist, und dann mit stark verdünntem H_2 S-Wasser, das mit 1 Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist. Das Filtrat wird abgedampft, die zurückbleibende Sulfatlösung etwas verdünnt, mit Ammoniak beinahe neutralisiert, zu 4—500 ccm verdünnt und zur Ausfällung des Zn als Zn S längere Zeit (1—2 Stunden) Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die vollständig entkupferte Lösung aus dem Tiegel oder der Schale wird bis zum beginnenden Fortrauchen der Schwefelsäure abgedampft und dadurch alle Salpetersäure ausgetrieben; den erkalteten Rückstand nimmt man mit etwa 100 ccm Wasser auf, neutralisiert nach Zusatz eines Streifens Kongorotpapier bis zur ganz schwach sauren Reaktion der Flüssigkeit, verdünnt stark und fällt das Zn durch Schwefelwasserstoff (siehe S. 313 u. f.). Das Zn S wird nach 12 Stunden abfiltriert und mit verdünntem H_2 S-Wasser ausgewaschen, in dem einige g Ammoniumsulfat gelöst sind. Man bringt das Filtrat in eine Porzellanschale, setzt 5 ccm Schwefelsäure hinzu (um Abscheidung von Ni S beim Eindampfen zu vermeiden), dampft bis zu etwa 100 ccm Vol. ab, bringt die abgekühlte Flüssigkeit in ein etwa 200 ccm fassendes Becherglas, setzt 50 ccm starkes Ammoniak hinzu, kühlt ab und fällt Ni + Co auf dem Konus. Eisen und Mangan scheiden sich hierbei ab, werden aus der von Ni und Co befreiten Lösung abfiltriert und, wie unter „Nickelanalyse“ S. 336 ff. beschrieben, getrennt und bestimmt. An der Anode haftendes Mangandioxydhydrat wird mit dem Gummiwischer losgerieben. Eine Trennung von Nickel und Kobalt ist nicht notwendig.

In Neusilber und ähnlichen Legierungen findet sich manchmal auch etwas Zinn (zur Verbesserung der Metallfarbe zugesetzt), das sich beim Auflösen der Substanz, Verdünnen der Lösung und Kochen zu erkennen gibt. Man bestimmt es wie in einer Bronze (siehe S. 238). Kupfernickellegierungen für Maschinenteile enthalten nicht selten einige Prozente Aluminium; bei der Analyse scheidet man zuerst das Cu elektrolytisch ab, dann das Ni aus der stark mit Ammoniak übersättigten, vorher von Salpetersäure befreiten Lösung ebenfalls auf elektrolytischem Wege, neutralisiert dann die durch Tonerdehydrat getrübte Lösung mit Essig-

säure, verdünnt, kocht, filtriert ab, wäscht aus, glüht und wägt die durch etwas Fe_2O_3 verunreinigte Tonerde, schließt sie durch Schmelzen mit dem 6-fachen Gewichte $KHSO_4$ im Platintiegel auf, löst die Schmelze in heißer, verdünnter Schwefelsäure, reduziert das Ferrisalz durch Zink und titriert das Fe mit Kaliumpermanganat.

Alfenide und Alpakasilber (galvanisch versilbertes Neusilber). Zur Bestimmung des Silberüberzuges auf der Ware hängt man die gutgereinigten Gegenstände (Löffel, Gabeln etc.) in einen mit 2—3-proz. K Cy-Lösung gefüllten Zylinder an Eisen- oder Platindrähten ein (die mit dem + Pol der Stromquelle verbunden sind) und fällt das Silber galvanisch auf einem als Kathode benutzten dünnen Kupferblechstreifen. Die entsilberten Gegenstände werden herausgenommen, die Lösung unter einem gutziehenden Abzuge mit Salzsäure im Überschuß versetzt (Blausäure-Entwicklung!) und zur Abscheidung das Ag als Ag Cl abgedampft; das Kupferblech mit dem darauf niedergeschlagenen Silber wird in Salpetersäure gelöst und das Silber aus der verdünnten Lösung durch einen kleinen Überschuß von Salzsäure gefällt. (Der Zahlenstempel auf den Fabrikaten gibt die Menge Silber in g an, welche auf 1 Dutzend der betreffenden Gegenstände aufgelegt ist.)

Abbeizen der Silberauflage durch Salpetersäure ist nicht möglich, weil die betreffende Neusilberlegierung immer wieder Silber aus der Lösung auf sich niederschlägt. Abschaben des Silbers mit geeigneten Instrumenten ist sehr langwierig, ergibt auch leicht ein zu niedriges Resultat, weil durch die, der Versilberung vorangehende, „Verquickung" des nickelreicheren Neusilbers etwas von dem galvanisch niedergeschlagenen Silber ziemlich tief in die Legierung eindringt. Wenn die zu untersuchenden Gegenstände zerstört werden dürfen, kann man sie auch vollständig in Salpetersäure lösen u. s. w., oder im Tiegel im Kokswindofen einschmelzen, einen Barren gießen, ihn wägen, eine abgewogene Menge Bohrspäne davon in Salpetersäure auflösen und in der Lösung das Silber bestimmen.

5. Für Eisen-Nickel-Legierungen (Nickelstahl). Siehe auch S. 76 u. f. Man bestimmt den Nickelgehalt am schnellsten und genauesten nach dem S. 334 beschriebenen Rotheschen Verfahren, das auch von Ledebur empfohlen wird.

6. Bestimmung des Nickels auf vernickelten Eisenfabrikaten. Man beizt den Nickelüberzug mit heißer, verdünnter Salpetersäure (1 Vol. v. 1,2 spez. Gew. + 1 Vol. Wasser) herunter, dampft die Lösung zur Trockne ab, wiederholt dies 2 mal mit Salzsäure, trennt Ni und Fe durch das Rothesche Verfahren und bestimmt das Nickel elektrolytisch.

7. Nickelbestimmung in Bädern für galvanische Vernickelung. Lecoeuvre (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1895, S. 122; Revue univers. 1894 Dezbr., p. 331) titriert das Nickel in der schwach ammoniakalisch ge-

machten Lösung mit einer 10-proz. K Cy-Lösung (1 ccm = 22—23 mg Ni), deren Titer mit einer Auflösung von reinem Nickelammoniumsulfat (mit 14,93 Proz. Nickelgehalt) gestellt worden ist. Man bringt die abgemessene Menge Nickellösung in einen Kolben, macht sie mit 5-proz. Ammoniak schwach alkalisch und läßt unter beständigem Umschütteln so lange K Cy-Lösung aus der Bürette einfließen, bis die Lösung plötzlich durchscheinend und gelblich wird. Von Nickelbädern, die gewöhnlich annähernd 10 g Ni im Liter enthalten, wendet man 100 ccm an und erreicht nach Lecoeuvre eine Genauigkeit bis auf 0,02 g pro Liter. In längere Zeit benutzten Bädern, die durch Fe, Cu, Zn etc. verunreinigt sind, bestimmt man den Ni-Gehalt und die Verunreinigungen auf dem gewöhnlichen gewichtsanalytischen Wege.

Mangan.

Von den zahlreichen, eigentlichen Manganerzen besitzen nur die oxydischen („Braunstein") technische Bedeutung, von diesen speziell der Pyrolusit oder Weichmanganerz, MnO_2, und der Psilomelan, Hartmanganerz, nach Rammelsberg $RO . 4 MnO_2$ (worin R = Mn, Ba und K_2), der gewöhnlich auch noch etwas SiO_2 und kleine Mengen von Cu, Co, Mg und Ca enthält. Etwa $^9/_{10}$ aller Manganerze und manganhaltigen Erze werden im Eisenhüttenwesen zur Herstellung von Eisen-Mangan-Legierungen (Spiegeleisen und Ferromangan) verbraucht, während der Rest in der chemischen Industrie (Chlor- und Chlorkalkfabrikation, Manganate und Permanganate, Glasfabrikation, Firnißbereitung u. s. w.) und in minimaler Menge zur Erzeugung von Mangan-Kupfer-Legierungen Verwendung findet.

Die Bestimmung des Mangangehaltes in Manganerzen und manganhaltigen Eisenerzen ist im Abschnitte „Eisen" (S. 12) ausführlich beschrieben. Als genaueste gewichtsanalytische Bestimmungsmethode ist die Bestimmung als MnS nach H. Rose zu bezeichnen; sie wird wegen ihrer Umständlichkeit nur bei der Ausführung ganzer Analysen und bei Schiedsproben angewendet. Von den unter „Eisen" aufgeführten maßanalytischen Methoden ist die von Volhard (S. 70) am verbreitetsten und für die Untersuchung aller manganhaltigen Substanzen anwendbar.

Über Eisen-Mangan Legierungen siehe „Eisen" S. 69. Die Untersuchung der Mn-Cu-Legierungen ist S. 236 (Mangankupfer) und S. 240 (Manganbronze) beschrieben. Untersuchungsmethoden für „Braunstein" finden sich in Bd. I, S. 484 ff.

Chrom.

Der in großen Massen vorkommende Chromeisenstein (annähernd nach der Formel $Cr_2O_3 . FeO$ zusammengesetzt) bildet das Rohmaterial für die Herstellung aller Chromverbindungen und der Chrom-Eisen-Legierungen. In der Mineralsubstanz selbst ist stets mehr oder weniger F_2O_3, Al_2O_3 und MgO enthalten; der Cr_2O_3-Gehalt des in den Handel kommenden Erzes schwankt zwischen 30 und 62 Proz.

Die Wertbestimmung des Erzes geschieht allgemein durch Schmelzen einer kleinen Einwage (0,35—0,5 g) des sehr feingepulverten Materials mit Oxydations- und Flußmitteln, Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Titration der in der Lösung enthaltenen Chromsäure. Bei fast allen älteren Methoden der Aufschließung durch Schmelzen blieb stets ein unaufgeschlossener Rest, der nochmals in Arbeit genommen werden mußte und die Bestimmung zu einer langwierigen machte. Diese Schwierigkeit ist durch die Anwendung des Natriumsuperoxyds (entweder allein oder mit Natriumhydroxyd gemischt) vollständig beseitigt. Das für alle Cr_2O_3- oder Cr-haltigen Substanzen anwendbare Schmelzverfahren von J. Spüller und S. Kalman ist in dem Abschnitte „Eisen", S. 19, beschrieben; in der von überschüssigem Natriumsuperoxyd befreiten Lösung titriert man die Chromsäure nach dem Verfahren von Schwarz (siehe „Eisen", S. 83).

J. Rothe[1]) schmilzt 0,5 g des sehr fein gepulverten Erzes mit dem 4-fachen Gewichte einer Mischung von gleichen Teilen Salpeter und vorher entwässertem Natriumhydroxyd im Platintiegel, erhitzt nicht über dunkle Rotglut und erreicht vollständige Zersetzung der Substanz.

In allen löslichen Chromaten titriert man die CrO_3 nach der Methode von Schwarz, indem man mit Schwefelsäure ansäuert, abgewogenes Ferro-Ammoniumsulfat im Überschuß zusetzt und den Überschuß davon mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Bleichromat wird nach Schwarz mit überschüssigem Mohrschem Salz und Salzsäure innig verrieben, dann viel Wasser zugesetzt und die Lösung mit Permanganat titriert.

Nachweis des Chroms. Beim Schmelzen der mit Soda gemischten Substanz im Platinlöffelchen (auch auf dem Blech bezw. am Platindrahte) bei hoher Temperatur und reichlichem Luftzutritte entsteht eine gelbe Chromatschmelze, die, in Wasser gelöst, nach dem Zusatze von Essigsäure mit Bleiacetatlösung einen gelben Niederschlag von Bleichromat hervorruft. In Eisen und Stahl erkennt man selbst minimale Chrom-

[1]) Freundliche Privatmitteilung.

gehalte bei der Bestimmung des Mangans nach der Hampeschen Chloratmethode an der Gelbfärbung des Filtrates vom Mangandioxyd.

Duparc und Leuba in Genf haben ein neues Verfahren zur Analyse von Chromeisenstein ausgearbeitet, worüber in der Chem.-Ztg. 1904, S. 518 kurz berichtet wird. Nach schriftlichen Mitteilungen von Dr. Leuba beruht es auf folgendem. Die Verfasser verwerfen die Aufschließung mit Natriumsuperoxyd, weil dabei Tiegel aus Silber, Platin oder Kupfer stark angegriffen werden, sowie diejenige mit Kaliumbisulfat, welche schlecht und nie quantitativ verläuft. Sie verwenden Soda in folgender, genau einzuhaltender Weise. Man pulverisiert das Mineral äußerst fein in einem Achatmörser, beutelt durch Seidengaze, trocknet, mischt 0,2—0,3 g (nicht mehr!) mit 5—6 g reiner Soda und erhitzt in einem mit seinem Deckel verschlossenen Platintiegel 8 Stunden lang. Zuletzt verstärkt man die Hitze und läßt den Tiegel halb offen. Nach Beendigung der Aufschließung taucht man den Tiegel in eine 100 ccm kaltes Wasser enthaltende Porzellanschale, worin er einige Stunden verbleibt. Der mit Wasser herausgewaschene Tiegelinhalt wird mit Salzsäure im Wasserbade erwärmt, um das suspendierte Eisenoxyd vollständig zu lösen, zur Trocknis abgedampft, wieder mit Salzsäure angefeuchtet und wieder abgedampft, was man dreimal wiederholt, um die Kieselsäure abzuscheiden. Zuletzt nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf und filtriert die Kieselsäure ab, die in bekannter Weise bestimmt wird. Das Filtrat wird mit Ammoniak im gelinden Überschuß versetzt und im Wasserbade bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erwärmt. Der Niederschlag enthält die Oxyde des Chroms, Eisens und Aluminiums; man filtriert, wäscht, trocknet, glüht im Platintiegel und wägt das Gemenge der drei Oxyde. Im Filtrat bestimmt man Kalk und Magnesia wie gewöhnlich. Zur Trennung der drei Metalloxyde pulverisiert man das Gemenge sehr fein, wägt einen Teil davon ab und schließt von neuem mit Soda in einem Platintiegel auf. Das Eisen hinterbleibt jetzt als in Wasser unlösliches Oxyd, das Chrom geht quantitativ in Lösung als Natriumchromat, das Aluminium als Natriumaluminat. Man neutralisiert die Lösung ganz genau mit Salpetersäure, unter Vermeidung jedes Überschusses dieser Säure, setzt Ammoniak in geringem Überschuß zu, verjagt den Überschuß, löst das gefällte Hydrat in Salzsäure auf, wiederholt die Fällung und Auflösung und bekommt schließlich nach dem Filtrieren des Niederschlages, Auswaschen (zuerst mit Natriumkarbonat-haltigem, dann mit reinem Wasser) und Glühen vollkommen weiße Tonerde. Im Filtrat reduziert man das Chromat zu Chlorid und fällt mit Ammoniak das Chromhydroxyd aus. — Wenn man bei dem Neutralisieren der Lösung auch nur den geringsten Überschuß an Salpetersäure anwendet, so wirkt diese

auf das Natriumchromat in der Art, daß durch Ammoniak daraus ein grünes Hydrat gefällt, also eine chromhaltige Tonerde niedergeschlagen wird. Ganz ebenso wirkt Essigsäure. [Salzsäure ist wegen ihrer reduzierenden Wirkung auf das Chromat nicht zu verwenden.]

Wolfram.

Rohmaterialien für die Darstellung der Wolfram-Eisen-Legierungen und der Wolframpräparate sind nur zwei Erze, der Wolframit (Wolfram), aus isomorphen Mischungen von $MnWO_4$ und $FeWO_4$ bestehend, mit bis zu 76 Proz. WO_3 und der Scheelit (Tungstein), $CaWO_4$, mit 80,5 Proz. WO_3. Beide kommen gewöhnlich als Begleiter des Zinnsteins vor.

Zur Bestimmung ihres Gehaltes an WO_3 zerlegt man die sehr fein gepulverten Erze durch anhaltendes Kochen mit Königswasser oder Salpetersäure, oder man schmilzt sie mit Kalium-Natrium-Karbonat im Platintiegel, wenn sie kein Arsen (Arsenkies etc.) enthalten.

a) Methode von Scheele.

1—2 g des sehr fein gepulverten und bei 100° getrockneten Minerals (Wolframit bezw. Scheelit) werden in einer Porzellanschale mit einem Überschusse von Salzsäure, der man zuletzt etwas Salpetersäure zusetzt, wiederholt zur Trockne verdampft und der Rückstand jedesmal bis auf ca. 120° C. erhitzt. Dann digeriert man mit Salzsäure und Wasser, bringt die fast immer durch SiO_2 verunreinigte WO_3 auf ein Filter, wäscht mit heißem Wasser aus, spritzt sie in ein Becherglas, löst sie in schwach erwärmtem Ammoniak, filtriert durch dasselbe Filter in eine gewogene Platinschale, dampft die Ammoniumwolframatlösung ab, trocknet den Rückstand scharf und führt ihn schließlich durch starkes Glühen in gelbe Wolframsäure über. $WO_3 \times 0{,}7931 =$ Wolfram.

b) Methode von Berzelius.

1—2 g Substanz werden mit dem 3—4-fachen Gewichte Kalium-Natriumkarbonat 1—2 Stunden im Platintiegel (Abwesenheit von Arsen und Antimon vorausgesetzt!) geschmolzen, die erkaltete Schmelze mit heißem Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Salpetersäure neutralisiert, die Kohlensäure durch Erwärmen ausgetrieben, dann so lange von einer kaltgesättigten Lösung von Mercuronitrat hinzugefügt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und schließlich einige Tropfen Ammoniak bis zur beginnenden Bräunung des Niederschlages zugesetzt. Man läßt den Niederschlag sich absetzen, bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn mit Wasser

aus, dem etwas von der Mercuronitratlösung zugegeben worden ist, trocknet ihn und führt ihn durch vorsichtiges Glühen im offenen Platintiegel (unter dem Abzuge!) in WO_3 über. Durch Abdampfen mit einigen ccm Flußsäure und 1 Tropfen Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes kann etwa mitgefallene SiO_2 entfernt werden.

Anmerkung. Durch Zinnstein oder Arsenkies verunreinigte Wolframite behandelt man besser nach Methode a). Zur Bestimmung des Zinns in durch SnO_2 verunreinigter WO_3 schmilzt man diese nach H. Talbot mit dem 6-fachen Gewichte KCy $1/2$ Stunde im Porzellantiegel, löst die Schmelze in heißem Wasser, sammelt und wägt das metallische Zinn und bringt die entsprechende Menge SnO_2 vom Gewichte der unreinen WO_3 in Abzug.

c) Methode von Bullnheimer.

Diese erprobte Methode (Chem.-Ztg. 1900, S. 870) berücksichtigt besonders die sehr zahlreichen Begleitmineralien des Wolframit (Scheelit, Stolzit, Zinnstein, Arsenkies, Molybdänglanz, Spatit, Fluorit, Wismut, Kupferkies, Quarz, Glimmer und andere Silikate) in armen und unreinen Erzen. Nach dem Verf. geschieht die Wolfram-Bestimmung in folgender Weise: „1—2 g feingepulvertes Erz mischt man im Nickeltiegel mit 4 g Natriumsuperoxyd, steckt ein Stückchen Ätznatron (ca. 3 g) in die Mischung, so daß dasselbe den Tiegelboden berührt, und erwärmt zunächst über ganz kleiner Bunsen-Flamme, bis das Ganze durchweicht ist. (Der Zusatz von Ätznatron bewirkt, daß die Schmelze dünnflüssig wird, wodurch man leichter verhindern kann, daß sich auf dem Tiegelboden Teile festsetzen. Läßt man letzteren Umstand außer acht, so bekommt der Tiegel sehr bald Risse, während er sonst wohl 20 mal zu gebrauchen ist.) Hierauf erhitzt man mit voller Flamme unter beständigem Umrühren mit einem Nickel-Spatel, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist und der Tiegelboden zu glühen beginnt. Wolframit schließt sich so mit Leichtigkeit vollständig auf, während Zinnstein zum Teil unverändert zurückbleibt. Nach dem Erstarren der Schmelze bringt man den Tiegel samt Inhalt noch heiß in ein mit Wasser versehenes Becherglas und spült nach erfolgter Lösung in einen 250 ccm Kolben über. Ist die Lösung durch Manganat grün gefärbt, so versetzt man mit Wasserstoffsuperoxyd bis zur Entfärbung. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf, filtriert die Hälfte durch ein (trockenes) Faltenfilter ab und versetzt mit 20 g Ammoniumnitrat. Hat sich letzteres gelöst, so läßt man ruhig stehen, bis sich Kieselsäure und Zinnsäure abgesetzt haben, und gibt dann erst eine zur Fällung der event. vorhandenen Arsen- und Phosphorsäure genügende Menge von Magnesiumnitratlösung in kleinen Portionen unter Umrühren hinzu.

Sowohl bei Ammonium-, wie auch bei Magnesiumsalz ist das Nitrat anzuwenden, da Chlorid oder Sulfat beim späteren Fällen mit Mercuronitrat störend sind. Nach 6—12-stünd. Stehen filtriert man und wäscht den Niederschlag erst mit Ammoniak und dann mit Wasser aus. Es ist durchaus notwendig, SiO_2 und SnO_2 sich vor dem Magnesiumnitrat-Zusatze erst absetzen zu lassen, da außerdem der Niederschlag leicht wolframhaltig ausfällt. Die ammoniakalische Lösung wird nun mit Salpetersäure schwach sauer gemacht und, falls sie sich dabei stark erwärmte, nach dem Abkühlen mit 20—30 ccm Mercuronitratlösung (200 g Mercuronitrat, 20 ccm konzentr. Salpetersäure und wenig Wasser schwach erwärmen, dann nach erfolgter Lösung auf 1 l verdünnen und über Quecksilber aufbewahren) versetzt. Nach einigen Stunden stumpft man mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion ab und läßt stehen, bis die über dem dunklen Niederschlag stehende Flüssigkeit klar geworden ist. Man sammelt hierauf den Niederschlag auf dem Filter und wäscht denselben mit mercuronitrathaltigem Wasser gründlich aus. Wenn in der angegebenen Weise verfahren wird, so geht der Niederschlag niemals durch das Filter, und es bleiben auch die Waschwässer stets klar. Nach dem Trocknen verascht man das Filter, erhitzt unter dem Abzuge über der Bunsenflamme und glüht dann heftig auf dem Gebläse unter Luftzutritt bis zur Gewichtskonstanz. War viel Molybdän vorhanden, was selten der Fall ist, so dauert es ziemlich lange, bis eine vollständige Verflüchtigung desselben eingetreten ist. Etwas rascher kommt man zum Ziel, wenn man nach dem erstmaligen starken Glühen mit Chlorammonium vermischt und dann, erst bei aufgelegtem Deckel und schließlich im offenen Tiegel, wiederum heftig glüht.“

Die Methoden zur Untersuchung von metallischem Wolfram und Wolfram-Eisen-Legierungen sind unter „Eisen“ S. 84 ff. beschrieben. Wolframbronzen, besonders die häufiger verwendeten gelben, roten und blauen Natriumwolframbronzen, werden nach dem in den Berichten der Dtsch. chem. Gesellsch. **15**, 499 beschriebenen Verfahren von J. Philipp untersucht; siehe auch die Abhandlung von E. Engels, Zsch. anorgan. Chemie, **37**, 125.

Uran.

Die besonders in der Glasfabrikation und der Porzellanmalerei verwendeten sehr wertvollen Uranpräparate (Na- und NH_4-Uranat) und das Uranylnitrat werden aus dem hauptsächlich im Erzgebirge vorkommenden Uranpecherze (Uranoxydoxydul, U_3O_8, bis zu 80 Proz., innig gemischt mit Pyrit, Arsenkies, Bleiglanz etc.) und in geringerer

Menge aus natürlichen, wasserhaltigen Kupfer-Uran- und Calcium-Uran-Phosphaten (Kupferuranit und Kalkuranit, Uranglimmer) dargestellt.

In den Handel kommende ärmere Erze enthalten 30—60 Proz. U_3O_8, die Uransande (von Carolina, Connecticut, Colorado) nur 8 bis 18 Proz.

Untersuchungsmethoden.

1. Von Heinrich Rose. Etwa 1 g feingepulverte und bei 100° getrocknete Substanz wird im Kolben mit 100 ccm starker Salpetersäure erwärmt, die Lösung zur Trockne gedampft, dies mit 20 ccm Salzsäure wiederholt, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, 50 ccm gesättigte wäßrige schweflige Säure zugesetzt, zur Reduktion der As_2O_5 erwärmt, eingekocht und in die wieder verdünnte Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man filtriert, übersättigt das Filtrat stark mit einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumkarbonat und setzt Schwefelammonium hinzu; die noch in Lösung gewesenen Metalle (Zn, Fe, Mn, Ni, Co) scheiden sich als Schwefelmetalle ab, während alles Uran als Oxydulkarbonat gelöst bleibt. Nach dem Absetzen der Schwefelmetalle gießt man die Lösung durch ein Filter, wäscht den Niederschlag wiederholt durch Dekantieren mit Wasser aus, dem etwas Schwefelammonium- und Ammoniumkarbonatlösung zugesetzt worden ist, bringt dann erst den Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn vollständig aus. Das Filtrat wird einige Zeit gekocht, zur Zerstörung des Schwefelammoniums etwas Salzsäure zugesetzt, noch $^1/_4$ Stunde gekocht, dann das Uranoxydul durch wenig Salpetersäure und Aufkochen oxydiert, alles Uran durch einen kleinen Überschuß von Ammoniak als Hydroxyd gefällt, der Niederschlag mit verdünnter NH_4Cl-Lösung ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen im Platintiegel bei reichlichem Luftzutritt in U_3O_8 oder $(UO_2 . 2\,UO_3)$ übergeführt, das man wägt. $U_3O_8 \times 0{,}8482$ = Uran. Man gibt den Gehalt der Erze gewöhnlich nach Prozenten Uranoxydoxydul (U_3O_8) an.

Zur Kontrolle der Bestimmung kann das gewogene U_3O_8 durch starkes Glühen im Wasserstoffstrom in UO_2 (Uranoxydul) übergeführt und dieses gewogen werden. $UO_2 \times 0{,}8817$ = Uran.

2. A. Pateras technische Probe. Man löst 1—5 g feingepulvertes Erz in einem geringen Überschusse von Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) durch längeres Erhitzen auf, verdünnt, übersättigt mit Na_2CO_3-Lösung, kocht kurze Zeit, filtriert und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus. Das Filtrat enthält alles Uran und nur Spuren fremder Metalle; es wird mit Salzsäure neutralisiert, die Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben, durch Natronlauge orangefarbiges Natriumuranat gefällt, dieses abfiltriert, mit wenig heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Man verascht das Filter im Platintiegel, bringt das getrocknete Uranat hinzu, glüht

stark, bringt den erkalteten Tiegelinhalt auf ein kleines Filter, wäscht das im Uranat enthaltene freie Natron mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt das reine Natriumuranat (Urangelb), $Na_2U_2O_7$. 100 Tl. entsprechen 88,54 Tl. U_3O_8.

Anmerkungen. Nach Cl. Winkler erhält man bei der Analyse kupferreicher Erze ein etwas zu hohes Resultat, weil eine kleine Menge Kupfer in die alkalische Lösung geht.

H. Bornträger (Zsch. analyt. Chem. 1898, S. 436) konstatierte, daß bei der Analyse ärmerer Erze und besonders der Uransande erhebliche Mengen von Kieselsäure (bis zu 4 %!) in das Natriumuranat gehen, und empfiehlt, den Uranatniederschlag nach dem Glühen in Salzsäure zu lösen, von der SiO_2 abzufiltrieren, das Uran aus dem Filtrate durch Ammoniak zu fällen und schließlich als U_3O_8 (siehe Methode 1) zu wägen.

3. Bestimmung des Urans in P_2O_5- und As_2O_5-haltigen Erzen nach R. Fresenius und E. Hintz (Zsch. analyt. Chem. 1895, S. 437 u. f. Edward F. Kern, Journ. Americ. Chem. Soc. 1901, 23, S. 685). „Man scheidet zunächst aus der salpetersauren, salzsauren oder Königswasserlösung die SiO_2 wie üblich ab, versetzt die schwach salzsaure Lösung mit Ferrocyankalium im Überschuß und sättigt die Flüssigkeit mit Chlornatrium. Der sich bald absetzende Niederschlag, welcher Uran-, Kupfer- und Eisenferrocyanid enthält, wird erst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit NaCl enthaltendem Wasser vollständig ausgewaschen und hierauf mit verdünnter Kalilauge ohne Erwärmen behandelt. Nachdem sich die Umsetzung der Ferrocyanide vollzogen hat und die Oxydhydrate sich abgesetzt haben, gießt man die Flüssigkeit durch ein Filter ab, wäscht noch einmal mit Wasser durch Dekantieren aus, bringt sie mit etwas Chlorammonium und Ammoniak enthaltendem Wasser auf das Filter und wäscht sie mit solchem ohne Unterbrechen aus, bis im anzusäuernden Filtrate Ferrocyankalium nicht mehr nachzuweisen ist.

Man behandelt alsdann die Oxydhydrate mit Salzsäure. Dieselben lösen sich, sofern die beschriebenen Operationen richtig ausgeführt wurden, vollständig. Bliebe ein unlöslicher Rückstand von Ferrocyaniden, so müßte dieser nach dem Auswaschen wieder, wie oben angegeben, mit Kalilauge etc. behandelt werden.

Die Lösung der Metallchloride, welche, wenn der Niederschlag der Ferrocyanide gut ausgewaschen ist, keine Phosphorsäure und Arsensäure mehr enthält, konzentriert man, wenn nötig, stumpft den größten Teil der freien Säure mit Ammoniak ab, versetzt die noch klare Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammon in mäßigem Überschuß, läßt längere Zeit stehen, filtriert das ungelöst gebliebene Eisenhydroxyd ab, wäscht es mit etwas kohlensaures Ammon enthaltendem Wasser aus, erhitzt das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat, um den größten Teil des kohlensauren

Ammons zu entfernen, säuert mit Salzsäure an, wobei sich der beim Kochen entstandene gelbliche, flockige, einen Teil des Urans enthaltende Niederschlag wieder löst, und fällt unter Erhitzen das in der Lösung noch enthaltene Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Das Kupfersulfid wurde stets frei von Uran erhalten. Die von ersterem abfiltrierte Flüssigkeit wird konzentriert, das Uran mit Ammoniak abgeschieden und das gefällte Uranoxydhydrat zunächst durch Glühen im unbedeckten Tiegel in Uranoxydoxydul übergeführt und als solches gewogen. Zur Kontrolle führt man dasselbe dann durch Glühen im Wasserstoffstrome in Uranoxydul über und bestimmt dessen Gewicht ebenfalls."

Nach den mitgeteilten Belegen ist die vorstehende Methode sehr empfehlenswert; sie eignet sich besonders für die Untersuchung der Uranglimmer (Phosphate) und Uranarsenate enthaltenden Erze.

Vanadin enthaltende Erze werden nach W. Witter[1]) ausschließlich nach der Methode von Heinrich Rose (siehe oben) untersucht. In einem derartigen Erze fand das Hamburgische Staatshüttenlaboratorium 21,9 Proz. U_3O_8, de Haën (nach eigener Methode) 17,5, Gilbert (Hamburg) nach der Probe von Patera 18,7, Fresenius 19,5, ein amerikanisches Laboratorium 21,5 und Friedel (Paris) nach einer für vanadinhaltige Erze ausgearbeiteten Methode 21,0 Proz. U_3O_8.

Fritchle (Eng. and Mining Journal 1900, 548 und Chem.-Ztg. Repert. 1900, 364) teilt ein Verfahren zur Analyse von Uran- und Vanadinerzen mit, in dessen Verlauf die reduzierten Lösungen von Uran und Vanadin mit Permanganat titriert werden.

Das Urangelb des Handels, fast chemisch reines Natriumuranat, ($Na_2U_2O_7$), wird nach Schertel (in Post, Chem. techn. Analyse 2. Aufl., I, 648) hauptsächlich nach seinem Aussehen im Vergleiche mit notorisch guten Mustern beurteilt. Es soll sich in Salzsäure ohne Rückstand lösen. Wird die klare Lösung mit Ammoniak neutralisiert, mit Ammoniumkarbonat übersättigt und gelinde erwärmt, so darf keine Trübung entstehen. Ein Tropfen $(NH_4)_2S$-Lösung darf in dieser Lösung keinen Niederschlag, sondern nur eine dunkle Färbung hervorrufen.

Molybdän.

Man bestimmt den Molybdängehalt in den beiden in Frage kommenden Erzen, dem Molybdänglanz (MoS_2) und dem Gelbbleierze ($PbMoO_4$), indem man 0,5—1 g des feingepulverten und bei 100° getrockneten Materials mit dem 6-fachen Gewichte Soda und

[1]) Freundliche Privatmitteilung.

Schwefel im Porzellantiegel aufschließt, die Schmelze mit heißem Wasser auslaugt, die Lösung filtriert, mit Salzsäure ansäuert, einige Zeit erwärmt, das sehr voluminöse S-haltige Schwefelmolybdän durch ein gewogenes Filter abfiltriert und bis zum konstanten Gewichte trocknet. Ein erheblicher Teil des getrockneten und gewogenen, durch Schwefel verunreinigten Schwefelmolybdäns wird dann im Roseschen Tiegel im Wasserstoffstrome stark geglüht, dadurch in schwarzes MoS_2 übergeführt und als solches gewogen. $MoS_2 \times 0{,}5996 = Mo$.

Zur Bestimmung des technisch verwertbaren Molybdäns im Molybdänglanz wird nach H. Bornträger (Zsch. analyt. Ch. 1898, 438) ca. 1 g des feingeriebenen Molybdänglanzes in einem Erlenmeyerkolben mit 25 ccm starker Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung (etwa 2 Stunden) digeriert und dann die Salpetersäure fast vollständig verjagt. Den Rückstand extrahiert man mit Ammoniak, filtriert die Lösung, behandelt den Rückstand nochmals mit Salpetersäure und dann mit Ammoniak, vereinigt die Filtrate und dampft sie mit Salpetersäure zur Trockne. Der aus MoO_3 und Ammoniumnitrat bestehende Abdampfungsrückstand wird zur Beseitigung des Ammoniumnitrats mit 50-proz. Alkohol behandelt, die MoO_3 auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° gewogen; oder man löst sie in 50 ccm Normal-Ammoniak und titriert mit Normal-Schwefelsäure zurück. Man findet auf diese Weise den nutzbar zu machenden Molybdängehalt. $MoO_3 \times 0{,}6667 =$ Molybdän.

Aluminium.

Das Handelsaluminium ist stets durch Silicium, Eisen und wenig Kupfer verunreinigt und schwankt im Aluminiumgehalt zwischen 96 und 99 Proz.

Von sonstigen Verunreinigungen kommen vor: C, N, Na, Pb und Spuren von Sb, P und S. Besonders schädlich für die Verwendung des Aluminiums zu Schiffsblechen, Kochgefäßen, Feldflaschen etc. ist ein höherer Natriumgehalt, der nach Moissan zwischen 0,1 und 0,4 Proz. schwankt, vereinzelt jedoch (von Meissonnier) bis zu 4 Proz. konstatiert worden ist.

A. Technische Aluminiumanalyse.

I. Gewöhnliche Untersuchung.

Sie beschränkt sich auf die Bestimmung des Gehalts an Si, Fe und Cu.

1. Silicium-(Gesamt-Si-)Bestimmung. Man bringt zu 1—3 g Metallspäne in einer geräumigen bedeckten Platinschale das 5—6-fache

Gewicht von chemisch reinem Ätznatron[1]) (aus metallischem Natrium hergestellt) und 25—75 ccm Wasser, erwärmt nach der ersten, stürmischen Einwirkung gelinde, spritzt dann das Uhrglas (besser ist ein Platindeckel) ab, übersättigt mit Salzsäure, dampft ab, macht die SiO_2 in gewöhnlicher Weise unlöslich, bringt den Rückstand durch Erwärmen mit Salzsäure unter Zusatz von Wasser in Lösung, kühlt ab, sammelt die SiO_2 auf einem Filter und glüht sie im Platintiegel. Nach dem Wägen wird sie zur Kontrolle mit einigen ccm reiner Flußsäure und 1 Tropfen Schwefelsäure auf dem Wasserbade behandelt, die Lösung eingedampft, die Schwefelsäure vorsichtig verjagt, der Rückstand stark geglüht und gewogen.

Die Differenz beider Wägungen ist SiO_2. $SiO_2 \times 0,4702$ = Silicium.

(Aus dem Filtrate von der SiO_2 kann man das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als CuS fällen, dieses abfiltrieren, in wenig heißer Salpetersäure lösen und das Cu in der Lösung entweder nach der Cyankaliummethode von Parkes titrieren, oder kolorimetrisch bestimmen (siehe S. 206 u. 211). Im Filtrate von CuS kann das Eisen nach dem Beseitigen des Schwefelwasserstoffs durch halbstündiges Kochen durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt werden (S. 33), wenn man die abgekühlte Al—Fe-Lösung stark verdünnt, mit einigen ccm Schwefelsäure und etwa 5—10 g krystallisiertem Na_2SO_4 versetzt.)

Otis-Handy (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1897, 54) löst die Metallspäne zum Zwecke der Si-Bestimmung in einer Mischung von 100 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42, 300 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,20) und 600 ccm 25-proz. Schwefelsäure; bei der Anwendung dieser Säuremischung geht kein Si als SiH_4 fort. — Man übergießt 1 g Substanz in einer bedeckten Porzellanschale mit 20—30 ccm des Säuregemisches, erwärmt gelinde bis zur vollständigen Zersetzung des Metalls, dampft ab und erhitzt den Rückstand bis zur Entwicklung von H_2SO_4-Dämpfen. Der erkaltete Rückstand wird zunächst mit 100 ccm 25-proz. Schwefelsäure einige Zeit erwärmt; dann setzt man 100 ccm kochendes Wasser hinzu, kocht bis zur vollständigen Auflösung der Sulfate, filtriert das Gemisch von SiO_2 und Si ab, verascht das Filter im Platintiegel, schmilzt den Rückstand mit 1 g Na_2CO_3, scheidet aus der Schmelze die SiO_2 in bekannter Weise (Zerlegen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, Abdampfen u. s. w.) ab, wägt sie und prüft sie (wie oben) durch Abdampfen mit Flußsäure u. s. w. auf ihre Reinheit. Die so ermittelte SiO_2 entspricht dem Gesamtsiliciumgehalte.

1a. Bestimmung des Gehalts an graphitischem (krystallinischem) Silicium. Das wie vorstehend erhaltene Gemisch von SiO_2 und

[1]) Regelsberger, Wertbestimmung des Aluminiums und seiner Legierungen, in der Zsch. angew. Chem. 1891, S. 360.

Si aus einer zweiten Einwage wird im Platintiegel mit einigen ccm Flußsäure und 1 Tropfen Schwefelsäure behandelt, die Lösung abgedampft, die Schwefelsäure verjagt, der braune Rückstand (Si) stark geglüht und nach $^1/_2$ Stunde gewogen. Die Differenz gegen das Gewicht des durch die vorhergehende Bestimmung ermittelten Gesamtsiliciums ergibt den Gehalt an gebundenem Silicium.

Anmerkung. Gewöhnliches Ätzkali oder -Natron darf wegen seines ständigen Gehaltes an $Si\,O_2$ nicht für die Bestimmung des Si-Gehaltes im Aluminium verwendet werden.

2. Eisenbestimmung (siehe auch 1). Man löst nach Otis-Handy 1 g Substanz in 20—30 ccm des von ihm angegebenen Säuregemisches, dampft die Lösung bis zur reichlichen Entwicklung von H_2SO_4-Dämpfen ein, nimmt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen auf, reduziert das Ferrisulfat in der Lösung durch 1 g reines Zink und titriert die abgekühlte und verdünnte Lösung mit Kaliumpermanganatlösung (S. 33).

Regelsberger (loc. cit.) löst 3 g Späne in einem $^1/_2$-Literkolben in einer hinreichenden Menge 30—50-proz. Kalilauge, zuletzt unter Erwärmen, setzt 200 ccm verdünnte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,16) unter Umschütteln hinzu, kocht bis zum Klarwerden der Lösung, kühlt ab und titriert mit Permanganat.

3. Kupferbestimmung (siehe auch 1). 1 g Späne werden in einer Platinschale mit 5 g Ätznatron und 25 ccm Wasser behandelt, die Lösung verdünnt, der aus metallischem Cu und Fe bestehende Rückstand auf einem Filter gut ausgewaschen, in einigen ccm heißer, schwacher Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Abscheidung des Eisens mit Ammoniak übersättigt, filtriert und das Kupfer in der Lösung kolorimetrisch bestimmt (siehe S. 211). Bei einem größeren Kupfergehalte (Al wird häufig mit Cu legiert) bestimmt man ihn durch Titration mit Cyankaliumlösung nach Parkes (siehe S. 206).

Otis-Handy löst 1 g Späne in 20 ccm einer 33-proz. Sodalösung (5 Vol. kaltgesättigte Sodalösung mit 1 Vol. Wasser verdünnt) unter Erwärmen auf, filtriert Cu und Fe ab u. s. w. wie oben.

II. Genauere Untersuchung.

(Bestimmung von Al, C, Na, Pb, P, S, As und N.)

1. Aluminiumgehalt. 1—5 g einer Durchschnittsprobe werden in einem großen Kolben in stark verdünnter Salzsäure (1 : 5), zuletzt unter Erwärmen gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet, die Lösung nach dem Abkühlen in einen Meßkolben filtriert und das Filter mit schwach salzsaurem und mit H_2S-Wasser versetztem Wasser ausgewaschen. Nach dem

uffüllen zur Marke entnimmt man mittels einer Pipette eine einer Einwage)n 0,2 g Substanz entsprechende Menge der Flüssigkeit, bringt sie in eine eräumige Platinschale, treibt den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen aus, xydiert das Fe in der Lösung durch einige Tropfen Bromwasser, verdünnt u 200—300 ccm Volumen, übersättigt mit Ammoniak, bedeckt die Schale, ocht bis zur vollständigen Verflüchtigung des Ammoniaks, filtriert, wäscht it kochendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus, rocknet das unreine Aluminiumhydroxyd, glüht es über dem Gebläse nd wägt es. Man bringt das in einer besonderen Probe (siehe S. 356 ei I, 2) bestimmte Fe als Fe_2O_3 in Abzug. $Al_2O_3 \times 0{,}5303 =$ Aluminium.

2. *Kohlenstoffgehalt.* Regelsberger (loc. cit.) empfiehlt die mmittelbare Verbrennung auf nassem Wege mittels Chromsäure und chwefelsäure, wozu sich der Apparat von Corleis (siehe „Eisen" . 57 u. f.) besonders eignet. — H. M. Moissan behandelt 10 g Aluminium it konzentrierter Kalilauge, wäscht den kohlenstoffhaltigen Rückstand f einem Asbestfilter gut aus, trocknet auf einem Porzellanschiffchen, verrennt den Kohlenstoff im Sauerstoffstrome und fängt die Kohlensäure im aliapparate auf. — Nach M. enthält das Aluminium nur gebundenen ohlenstoff; er fand in verschiedenen Proben 0,08—0,104 Proz. Auch as Boussingaultsche Verfahren der Kohlenstoffabscheidung mittels ublimat u. s. w. wird von Moissan, Gouthière u. a. empfohlen.

3. *Natriumgehalt.* Moissan (Chem.-Ztg. 1896, 6) löst 5 g Substanz in heißer verdünnter Salpetersäure (1 : 2), dampft die Lösung in iner Platinschale ein, trocknet den Rückstand und erhitzt ihn längere eit auf eine Temperatur, die etwas unter der Schmelztemperatur des atriumnitrats liegt. Das Aluminiumnitrat wird vollständig zersetzt. Aus lem Glührückstande wird das Natriumnitrat mit heißem Wasser ausgelaugt, ie Lösung in einer Porzellanschale abgedampft, dies zweimal mit Salzsäure wiederholt, der scharf getrocknete Rückstand in Wasser gelöst und las Chlor in der NaCl-Lösung mit Silbernitrat gefällt oder titriert.

Anmerkung. Da leicht etwas Al als Natriumaluminat in Lösung gehen kann, dürfte es sich empfehlen, die $NaNO_3$-Lösung mit einem kleinen Überschusse von Schwefelsäure abzudampfen, die Lösung mit etwas Ammoniumkarbonatlösung zu digerieren, zu filtrieren und durch Eindampfen des Filtrates und Glühen des Rückstandes im Platintiegel das Na in gewöhnlicher Weise als Na_2SO_4 zu bestimmen. Will man den Na-Gehalt auf dem gewöhnlichen analytischen Wege (Lösen des Al in verdünnter Salzsäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff, Filtrieren, Wegkochen des Schwefelwasserstoffs, Oxydieren, Übersättigen der Lösung mit Ammoniak, Kochen, Eindampfen des Filtrats mit einigen Tropfen Schwefelsäure u. s. w.) bestimmen, so muß man natürlich mit ganz reinem Wasser und ebensolchem Ammoniak möglichst nur in Platingefäßen arbeiten.

4. Bleigehalt. Blei findet sich als $Pb\,SO_4$ bei dem Gemische von $Si\,O_2$ und Si, wenn man das Aluminium nach der Methode von Otis-Handy (siehe S. 355) löst u. s. w. Man extrahiert das $Pb\,SO_4$ mit einer heißen Lösung von Ammoniumacetat und fällt es aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff oder Kaliumchromatlösung.

5. Phosphor, Schwefel und Arsen bestimmt man nach M. Jean[1]) durch Auflösen von 10 g Substanz in stark verdünnter Salzsäure und Einleiten des unreinen Wasserstoffs in Bromwasser (siehe Schwefelbestimmung im Eisen S. 94). Man teilt die Flüssigkeit aus der Vorlage in 2 Teile, bestimmt den Schwefel als $Ba\,SO_4$, das Arsen durch Ausfällen mittels Schwefelwasserstoff u. s. w. und in dem Filtrate vom Schwefelarsen die Phosphorsäure mittels Molybdänsäurelösung. H. Gouthière (Chem.-Ztg. 1896, Rep. S. 228) bestimmt den Schwefelgehalt durch Glühen einiger g des zerkleinerten Metalls in einem Strome von reinem Wasserstoff, Hindurchleiten durch eine ammoniakalische Silberlösung, Abfiltrieren des entstandenen $Ag_2\,S$, Auswaschen, Trocknen, Glühen und Wägen desselben als metallisches Silber. $Ag \times 0{,}1485 =$ Schwefel.

6. Stickstoff. M. Moissan löst eine größere Einwage Aluminium in reiner 10-proz. Kalilauge, destilliert das entstandene Ammoniak ab, läßt es durch schwach salzsaures Wasser absorbieren und bestimmt es schließlich kolorimetrisch mit Nesslerscher Lösung.

B. Aluminiumlegierungen.

Es kommen Legierungen mit fast allen Schwermetallen vor. Von besonderer praktischer Bedeutung sind die Eisenaluminiumlegierungen (Ferroaluminium) und die Kupferaluminiumlegierungen oder Aluminiumbronzen.

1. Aluminium mit Kupfer. Zur Erhöhung der Festigkeit werden dem Aluminium 3—8 Proz. Kupfer zugesetzt und aus diesen Legierungen viele Gebrauchsgegenstände (Schlüssel etc.) hergestellt. Die auf den Aluminiumwerken im elektrischen Ofen hergestellte kupferreiche Legierung (mit 20—40 Proz. Cu) kommt nicht in den Handel, sondern wird zur Darstellung von Aluminiumbronzen (siehe unten) verwendet.

Kupferbestimmung (siehe auch I, 3, S. 356). Der ausgewaschene Rückstand von der Behandlung der Späne mit Natronlauge oder 33-proz. Sodalösung wird in heißer, schwacher Salpetersäure gelöst und das Kupfer aus der Lösung elektrolytisch gefällt. Legierungen mit mehr als 8 Proz. Kupfer werden in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die $Si\,O_2$ abfiltriert und das Filtrat elektrolysiert.

[1]) Campredon, Guide pratique du Chimiste Métallurgiste, p. 271.

2. *Aluminium mit Nickel und Kupfer.* Man legiert das Aluminium mit bis zu 3 Proz. Nickel, auch gleichzeitig mit etwas Kupfer.

Bestimmung von Ni und Cu. 1—5 g Späne werden wie unter 1. zerlegt, aus der Nitratlösung wird das Cu elektrolytisch gefällt, die entkupferte Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure bis zum beginnenden Fortrauchen der Schwefelsäure abgedampft, der erkaltete Rückstand in 20—50 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak stark übersättigt und dann das Nickel elektrolytisch abgeschieden.

3. *Aluminium und Mangan.* 5 g Späne werden in einem großen Kolben mit 50 ccm Wasser übergossen und kleine Mengen von Salzsäure bis zur vollständigen Lösung hinzugefügt. Man setzt dann zu der Lösung 1 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) und 5 ccm Schwefelsäure, kocht ein, nimmt den dickflüssigen Rückstand mit Wasser auf, neutralisiert die Lösung annähernd mit Natronlauge, spült sie in einen Literkolben, setzt aufgeschlämmtes Zinkoxyd in kleinem Überschusse hinzu, füllt zur Marke auf, schüttelt einige Zeit und titriert das Mn in einem Teile der durch ein trockenes Filter abfiltrierten Lösung nach der Methode von Volhard (siehe „Eisen“, S. 39 ff.). Wenn der Mangangehalt sehr niedrig ist, wird die salzsaure Lösung von 5—10 g Substanz eingedampft, der Rückstand wiederholt mit starker Salpetersäure eingekocht, nach erneutem Zusatze von starker Salpetersäure das Mangan nach dem Verfahren von Hampe mittels chlorsauren Kalis als Dioxydhydrat abgeschieden, ausgewaschen, in gestellter saurer Ferrosulfatlösung gelöst und der Überschuß von Ferrosulfat zurücktitriert (siehe „Eisen“, S. 71 ff.).

4. *Aluminium und Wolfram.* Der Gehalt an Wolfram beträgt meist unter 2 Proz.

5 g der Legierung werden in verdünnter Salzsäure (1 : 2) gelöst, 20 ccm starke Salpetersäure zugesetzt, die Lösung wird eingekocht, der Rückstand mit 50 ccm gewöhnlicher Salzsäure und 100 ccm Wasser aufgenommen, 1—2 Stunden gekocht, das Gemisch von Si, SiO_2 und WO_3 abfiltriert, ausgewaschen, nach dem Veraschen des Filters mit 2—3 g Soda geschmolzen und die Schmelze wiederholt mit Salzsäure zur Trockne abgedampft. Nachdem man die Salzmasse zuletzt bis auf etwa 150° C. erhitzt hat, behandelt man sie nach dem Erkalten mit 20 ccm Salzsäure auf dem kochenden Wasserbade, setzt 50 ccm Wasser hinzu, filtriert das Gemisch von SiO_2 und WO_3 ab, wäscht aus, verascht das Filter im Platintiegel, dampft zur Verflüchtigung der SiO_2 mit einigen ccm Flußsäure und 1 Tropfen Schwefelsäure ab, verjagt die Schwefelsäure, glüht und wägt die reine Wolframsäure. $WO_3 \times 0{,}7931 =$ Wolfram.

5. *Aluminium und Chrom.* Die salzsaure Lösung von 5 g Substanz wird mit einem Überschusse von Schwefelsäure (18 ccm) bis zur vollständigen Austreibung der Salzsäure eingekocht, mit 100 ccm

Wasser verdünnt, der größte Teil der freien Säure mit Natronlauge neutralisiert, 5—10 ccm der gewöhnlichen Kaliumpermanganatlösung[1]) (von der 1 ccm etwa 5 mg Fe entspricht) zugesetzt, 5 Minuten gekocht, durch ein dichtes Filter filtriert und mit kochendem Wasser ausgewaschen. In der gelb gefärbten Lösung ist alles Chrom aus der Legierung als Chromsäure enthalten. Man säuert die abgekühlte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, setzt eine abgewogene Menge Mohrsches Salz (im Überschusse) hinzu, rührt um und titriert den Überschuß von Ferrosulfat in der farblos gewordenen Flüssigkeit mit Permanganatlösung zurück (siehe S. 346). 335,28 Teile Fe zeigen 104,2 Teile Cr an; Mohrsches Salz enthält in 100 Tl. 14,247 Tl. Eisen.

6. Eisen-Aluminiumlegierungen. (Ferro-Aluminium und Ferro-Silicium-Aluminium.)

Diese Legierungen enthalten bis zu 15 Proz. Aluminium (gewöhnlich 10 Proz.) und bis zu 15 Proz. Silicium und werden in großen Mengen als Zusätze zum Gußeisen, zur Desoxydation von Flußeisen u. s. w. verwendet. Man bestimmt den Aluminiumgehalt am besten nach dem Äthertrennungsverfahren von J. Rothe (siehe „Eisen" S. 10 und S. 80).

7. Kupfer-Aluminiumlegierungen (Aluminiumbronzen).

Von diesen Legierungen besitzen die mit annähernd 5 und annähernd 10 Proz. Aluminiumgehalt vorzügliche Eigenschaften und eine vielseitige Anwendbarkeit.

Analyse. 1 g Späne werden in einer bedeckten Porzellanschale in 10 ccm Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) unter Erwärmen gelöst, die Lösung mit 10 ccm 50-proz. Schwefelsäure abgedampft und bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit 30 ccm Wasser einige Zeit erwärmt, die Lösung abgekühlt und die $Si\,O_2$ abfiltriert. (Etwa vorhandenes Blei ist als $Pb\,SO_4$ bei der $Si\,O_2$; es wird durch heiße Ammoniumacetatlösung daraus entfernt, das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und als $Pb\,SO_4$ bestimmt. Siehe S. 253.) Die ausgewaschene Kieselsäure wird getrocknet, geglüht und gewogen. $Si\,O_2 \times 0{,}4702 =$ Silicium.

Aus dem Filtrate von der $Si\,O_2$ wird das Cu nach dem Zusatze einer kleinen Menge (0,5 ccm) Salpetersäure elektrolytisch gefällt, die entkupferte Lösung wird stark verdünnt, mit Ammoniak übersättigt, gekocht und die eisenhaltige Tonerde (wie unter II. 1. angegeben) abgeschieden und bestimmt. Man schließt sie durch Schmelzen mit dem 6-fachen Gewichte Kaliumbisulfat auf, löst die erkaltete Schmelze in heißer, verdünnter Schwefelsäure, reduziert mit Zink, titriert das Eisen mit Permanganatlösung und bringt es als $Fe_2\,O_3$ von der unreinen Tonerde in Abzug.

[1]) H. Petersen, Österr. Zsch. f. Berg- u. Hüttenwesen 1884, S. 465.

8. Magnesium-Aluminiumlegierungen. Solche werden neuerdings unter der Bezeichnung „Magnalium“ als besonders fest bei sehr geringem spezifischen Gewichte empfohlen. (Das spez. Gew. des gegossenen Al ist 2,64, das des Mg 1,75.)

Analyse. Man löst die Legierung (1 g) in der von Otis-Handy (S. 355) angegebenen Säuremischung, bestimmt das Si, behandelt das Filtrat von der $Si\,O_2$ mit Schwefelwasserstoff, filtriert von etwa ausgefallenem $Cu\,S$ ab und verdünnt das Filtrat hiervon zu 300 ccm. Aus 100 ccm kocht man den Schwefelwasserstoff aus, kühlt die Lösung ab und titriert das Fe mit Permanganatlösung. 200 ccm ($^2/_3$ g Substanz entsprechend) werden ebenfalls vom Schwefelwasserstoff befreit, die Lösung zur Oxydation des Ferrosulfats mit einigen ccm Bromwasser versetzt, abgekühlt, mit Ammoniak neutralisiert, stark verdünnt, 30 ccm konzentrierte Ammoniumacetatlösung zugesetzt, die Tonerde durch Kochen gefällt und aus dem eingedampften Filtrate das Mg in gewöhnlicher Weise durch Phosphorsäure und Ammoniak abgeschieden. Von dem Gewichte der zuletzt auf dem Gebläse geglühten, eisenhaltigen Tonerde zieht man das aus der Fe-Bestimmung berechnete Fe_2O_3 ab. Das Mg wird als $Mg_2P_2O_7$ gewogen. $Mg_2\,P_2\,O_7 \times 0{,}2188 =$ Magnesium.

9. Lote für Aluminium und Aluminiumbronzen etc. etc.

Als „Lote“ werden zahlreiche Legierungen verwendet, so z. B. eine Legierung von Silber und Aluminium, die leichter als Al schmilzt; ferner eine Legierung von 10 Tl. Al mit 10 Tl. 10-proz. Phosphorzinn, 80 Tl. Zink und 200 Tl. Zinn. Außerdem: Legierungen von Sn und Al, von Sn, Zn, Al, Cu, Ag, von Zn, Al, Cu u. s. w. Neuerdings soll häufig Kadmium in Aluminiumloten vorkommen. Der Gang der Analyse hängt ganz von dem Ergebnisse der qualitativen Analyse ab.

Bei der Analyse von altem Aluminium wird man gewöhnlich Bestandteile der Lote auffinden und berücksichtigen müssen. In sogenanntem Aluminiumlagerguß fand Verf. 20,19 Proz. Al, 22,71 Proz. Sn, 54,96 Proz. Zn, 1,25 Proz. Pb, 0,51 Proz. Cu, 0,25 Proz. Fe und 0,19 Proz. Si.

Für Alt-Aluminium des Handels empfiehlt Dr. Klüss (Bergakademie Berlin) das folgende Verfahren: Silicium-Bestimmung nach I. 1. 1—2 g der Späne werden in schwacher Salzsäure, schließlich unter Zugabe kleiner Mengen chlorsauren Kalis gelöst, abgedampft zur Abscheidung der $Si\,O_2$, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufgenommen, $Si\,O_2$ und Si abfiltriert und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die dadurch gefällten Sulfide werden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, vom Filter in das Fällungsglas gespritzt, das auf dem Filter haftende in verdünnter heißer Salpetersäure dazu gelöst, die Sulfide nach dem Zusatze von Salpetersäure gekocht, mit heißem Wasser verdünnt und

wieder gekocht. Nach dem Absetzen wird durch das vorher benutzte Filter abfiltriert, die darauf verbliebene, unreine Zinnsäure gewogen, mit Soda und Schwefel (oder mit entwässertem Natriumthiosulfat) geschmolzen, das beim Lösen der Schmelze in heißem Wasser neben Cu S zurückbleibende Pb S als Pb SO_4 gewogen und dessen Gewicht von dem der unreinen Zinnsäure in Abzug gebracht. Aus dem stark schwefelsauren Filtrate vom Pb SO_4 fällt man das Cu im Platintiegel elektrolytisch. Die entkupferte Lösung kann dann noch Kadmium enthalten, das man durch Schwefelwasserstoff fällt und schließlich als Cd SO_4 wägt (siehe S. 328).

Aus dem Filtrate von den zuerst durch Schwefelwasserstoff gefällten Sulfiden wird der Schwefelwasserstoff ausgekocht, nach dem Abkühlen einige Tropfen Kongorotlösung zugesetzt und nun tropfenweise so lange Ammoniak zugegeben, bis die blaue Färbung der Lösung eben in eine rote übergeht. Dann fügt man 2 g Ammoniumsulfat hinzu, leitet 1 Stunde lang Schwefelwasserstoff ein und bestimmt das ausgefallene Zn S als solches (siehe S. 313). Aus dem Filtrate vom Zn S kocht man den Schwefelwasserstoff fort, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Bromwasser, kühlt ab, bringt auf 500 ccm, verwendet davon einen Teil zur gemeinsamen Bestimmung von Aluminium und Eisen, während man in einer anderen Portion nach dem Abdampfen mit Salzsäure, Aufnehmen mit wenig Salzsäure und Wasser durch Jodkalium Jod frei macht, dies mit gestellter Natriumthiosulfatlösung titriert und so den Eisengehalt ermittelt.

10. Aluminiummessing wird nach dem S. 247 angegebenen Verfahren analysiert.

Thorium.

Durch den großen Verbrauch von Thoriumnitrat in der Gasglühlichtindustrie sind die Rohmaterialien zur Herstellung desselben, besonders der Monazitsand, zu wichtigen Handelsartikeln geworden, deren Wertbestimmung nicht selten von den Handelschemikern verlangt wird.

Für die Analyse genügt eine Durchschnittsprobe von 1—5 g Gewicht; in den Laboratorien der Fabriken, die sich mit der Herstellung von Thoriumnitrat befassen, macht man gewöhnlich vor dem Ankaufe der Ware einen fabrikatorischen Versuch mit 10—20 kg Rohmaterial und ermittelt dadurch die daraus zu gewinnende Menge von Thoriumnitrat.

Thorium-Bestimmung im Monazitsande nach E. Benz-Zürich. In seiner Abhandlung (Zsch. angew. Ch. 1902, Heft 13) teilt der Verf. das nachstehende, abgekürzte Verfahren mit. 0,5 g gebeutelte Monazitsand werden mit 0,5 g Fluornatrium im Platintiegel innig ge

mischt und mit 10 g Kaliumpyrosulfat bei aufgelegtem Deckel allmählich bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Es geschieht dies am besten so, daß man den Platintiegel mittels Asbestring in einem geräumigen Porzellantiegel befestigt. Nach beendigter Gasentwicklung erhitzt man noch ca. 15 Minuten über freier Flamme zum schwachen Glühen; worauf die Schmelze mit Wasser und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade ausgelaugt wird. Nach dem Absetzen filtriert man ab, kocht den Rückstand nochmals mit etwas konz. Salzsäure, verdünnt und filtriert wieder. Im Filtrat (ca. 300 ccm) stumpft man die freie Säure durch Ammoniak größtenteils ab (man gehe hierbei aber nicht zu weit und hüte sich, eine bleibende Fällung hervorzurufen, da eine solche nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist) und trägt in die zum Sieden erhitzte Lösung 3—5 g Ammoniumoxalat ein, wobei tüchtig mit einem Glasstab gerührt wird. Die Oxalate setzen sich sofort als grobkörniger Niederschlag ab. Man prüft stets, ob ein weiterer Zusatz von Ammoniumoxalat keine Fällung mehr erzeugt. Nach dem Stehen über Nacht filtriert man ab, wäscht die Oxalate mit heißem Wasser aus und spült sie mit möglichst wenig heißem Wasser in eine Porzellanschale. Das Filter wird wiederholt mit heißer konz. Salpetersäure und Wasser abgespritzt und nunmehr der Inhalt der Schale auf dem Wasserbade beinahe bis zur Trockne abgedampft. Dann gibt man erst einige ccm reine, dann 10 ccm rauchende Salpetersäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase und stellt die Schale wieder auf das Wasserbad. Nachdem die Gasentwicklung (bei der Zerstörung der Oxalate) vollständig beendet ist, spült man Uhrglas und Wandung der Schale ab und dampft zur Trockne ab. Zur vollständigen Austreibung der freien Salpetersäure wird das Abdampfen nach dem Zusatze von etwa 20 ccm Wasser wiederholt. Darauf wird der Rückstand mit 20 ccm Wasser aufgenommen, die Lösung von den Unreinigkeiten durch Filtrieren getrennt, in einem Becherglase unter Zusatz einiger ccm gesättigter Ammoniumnitratlösung mit Wasser zu 100 ccm verdünnt, auf 60—80° erhitzt und durch Zusatz von etwa 10 ccm destilliertem, 2—3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd alles Thor als Peroxyd gefällt. Dieses wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, halb getrocknet, mit dem Filter in einen Platintiegel gebracht, erst bei aufgelegtem Deckel, später ohne denselben bei langsam gesteigerter Temperatur, schließlich stark geglüht und als Thoriumoxyd gewogen. $ThO_2 \times 0{,}8790 =$ Thor.

Drei vom Verf. mit nur je 0,5 g Substanz ausgeführte Bestimmungen ergaben einen Durchschnittsgehalt von 4,60 Proz. Thoroxyd in einem Monazitsande; mit diesem Resultate stimmten die durch die unverkürzte Methode (loc. cit.) des Verfassers erhaltenen (4,59 und 4,63 Proz.) sehr gut überein.

Thoriumnitrat. Gute Handelsware stellt eine trockene, krümelige Salzmasse von weißer Farbe dar, die beim starken Glühen 47—49 Proz. schneeweißes und sehr voluminöses Thoroxyd hinterlassen soll. Chemisch rein ist das Präparat niemals; es enthält immer nachweisbare Mengen anderer seltener Erden, gewöhnlich auch Spuren von Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Alkalien und Schwefelsäure.

Metallsalze.

Eisensalze.

Eisenvitriol (grüner Vitriol, Ferrosulfat, $Fe SO_4 + 7 H_2 O$). Das reine Salz bildet blaß-bläulichgrüne, monokline Prismen, die in trockener Luft schnell verwittern und weiß und undurchsichtig werden; in feuchter Luft nimmt es Sauerstoff auf und geht allmählich in gelbbraunes basisches Ferrisulfat über.

In Alkohol, Äther und konzentrierter Schwefelsäure ist der Eisenvitriol unlöslich; letztere scheidet aus der konzentrierten wäßrigen Lösung $Fe SO_4 . H_2 O$ ab. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist sehr beträchtlich; 1 Tl. Vitriol wird von $1^1/_2$ Tl. kaltem und $^1/_3$ Tl. Wasser von 100° C. gelöst. Reine wäßrige Lösungen von 15° C. haben nach den Bestimmungen von Gerlach folgende Gehalte an $Fe SO_4 + 7 H_2 O$ in Gewichtsprozenten:

Spez. Gew.	Prozentgehalt	Spez. Gew.	Prozentgehalt
1,005	1	1,082	15
1,011	2	1,112	20
1,016	3	1,143	25
1,021	4	1,174	30
1,027	5	1,206	35
1,054	10	1,239	40

Der Gehalt an $FeSO_4$ wird am besten durch Titration der verdünnten und mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt (Bd. I, S. 116; II, 33).

Absichtliche Verunreinigungen des Salzes kommen nicht vor. Eisenoxyd gibt sich in der schwach salzsauren Lösung durch Ferrocyankalium und Rhodankalium zu erkennen. Kupfer weist man nach, indem man die durch Salpetersäure in der Siedehitze oxydierte salzsaure Lösung mit Ammoniak fällt und den Niederschlag von Eisenhydroxyd abfiltriert; die bläuliche Farbe des Filtrates deutet auf Kupfer. Geringe Mengen werden noch sicher erkannt, wenn man das ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure schwach ansäuert und einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung

hinzusetzt, wodurch eine rotbraune Fällung oder Trübung von Kupfereisencyanür entsteht. Ist der Vitriol kupferhaltig, so leitet man in die verdünnte, salzsaure Lösung von 1—2 g Substanz Schwefelwasserstoff, erwärmt, filtriert das CuS ab, oxydiert das Ferrosalz im Filtrate u. s. w. und fällt das Eisen durch Zusatz von Natriumacetat und Kochen aus. In dem Filtrate weist man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Zink durch die weiße Fällung von ZnS nach. Ein etwa entstehender schwarzer Niederschlag von NiS ist besonders auf eine Beimischung von ZnS zu prüfen. Mangan, das sehr häufig im Eisenvitriol vorkommt, erkennt man an der braunen Fällung, welche das Filtrat vom basischen Eisenacetatniederschlage beim Zusatze von Natronlauge, Bromwasser und Erhitzen gibt. Zum Nachweise von Tonerde (deren Vorhandensein für manche Verwendungen des Eisenvitriols besonders schädlich ist) behandelt man den Eisenniederschlag mit heißer, reiner Natronlauge (NaHO aus metallischem Natrium hergestellt, in wenig Wasser gelöst) in einer Platinschale, verdünnt, filtriert ab, neutralisiert das Filtrat mit Essigsäure und kocht, wodurch vorhandene Tonerde ausfällt.

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3 + aq$). Es wird durch Oxydation einer heißen, stark schwefelsauren Eisenvitriollösung mittels Salpetersäure hergestellt und kommt seltener im festen Zustande (weißliche Salzmasse) als gelöst in Form einer braunen Flüssigkeit von 45—50° B. in den Handel, die in der Schwarzfärberei Anwendung findet.

Zur Ermittelung des annähernden Gehaltes der meist durch freie Schwefelsäure und etwas Salpetersäure verunreinigten Lösungen (von 15° C.) hat Wolff folgende Tabelle aufgestellt:

Spez. Gew.	% $Fe_2(SO_4)_3$	Spez. Gew.	% $Fe_2(SO_4)_3$
1,0426	5	1,3782	35
1,0854	10	1,4506	40
1,1324	15	1,5298	45
1,1825	20	1,6148	50
1,2426	25	1,7050	55
1,3090	30	1,8006	60

Zur genauen Ermittelung des Fe-Gehaltes wird eine abgewogene Quantität (etwa 1 g) der Lösung mit Wasser und Schwefelsäure verdünnt, das Ferrisalz durch Zink reduziert und die abgekühlte Lösung mit Permanganatlösung titriert. In einer anderen, kleinen Menge der Substanz bestimmt man die Schwefelsäure gewichtsanalytisch, am besten nach dem Verfahren von Lunge (Bd. I, S. 275).

Etwaige Verunreinigung des Präparates durch Salpetersäure wird durch Entfärbung von schwefelsaurer Indigolösung in der Hitze

konstatiert. Ferrosulfat erkennt man an der Blaufärbung mit einer Lösung von Ferricyankalium, die man mit vorher abgespülten Krystallen frisch bereitet hat. Auf andere Metalle prüft man ebenso, wie für Eisenvitriol angegeben ist.

Eisenalaun (Ferriammoniumsulfat, $Fe_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 + 24 H_2O$). Im reinen Zustande bildet der Eisenammoniakalaun amethystfarbige Oktaëder, die sich in 3—4 T. kaltem Wasser lösen. Das Salz kann von der Herstellung kleine Mengen Ferrosulfat und Salpetersäure einschließen; es wird in der Färberei in den Fällen angewendet, wo ein neutrales Ferrisalz gebraucht wird.

Das entsprechende Kalisalz krystallisiert in farblosen Oktaëdern und wird für den gleichen Zweck, jedoch viel seltener, verwendet.

Ferrinitrat-Lösung von dunkelrotbrauner Farbe wird ebenfalls als „Eisenbeize" für die Färberei in den Handel gebracht. Der Gehalt der reinen Lösung läßt sich durch ihr spezifisches Gewicht feststellen. Gewöhnlich enthält das Präparat reichliche Mengen von Ferrisulfat. Den Gehalt an Fe und Schwefelsäure ermittelt man nach den unter „Ferrisulfat" aufgeführten Methoden. Zur Bestimmung des HNO_3-Gehaltes kann man eine abgewogene, kleine Quantität der Beize nach dem starken Verdünnen mit Wasser mit überschüssiger Natronlauge kochen, das Filtrat vom Eisenhydroxydniederschlage eindampfen und die Salpetersäure in dieser Nitratlösung, z. B. nach der Methode von Ulsch (Bd. I, S. 311), in Ammoniak überführen u. s. w.

Eisenacetate kommen in Form einer durch Auflösen von Eisenspänen in roher Essigsäure dargestellten, grünlichschwarzen Lösung in den Handel, die stark nach Holzteer riecht und das Eisen überwiegend als Ferrosalz enthalten soll. Es wird gewöhnlich nur das spezifische Gewicht dieser Eisenbrühe oder Schwarzbeize festgestellt; dasselbe soll annähernd 15—18° B. betragen.

Eisenchlorid ($Fe_2 Cl_6 + aq$) kommt als feste, gelbe Masse, annähernd nach der Formel: $Fe_2 Cl_6 + 12 H_2 O$ zusammengesetzt, oder als dunkelbraune Lösung in den Handel. Es wird durch Auflösen von Schmiedeeisen in verdünnter Salzsäure und Oxydation der bis zum spez. Gew. 1,3 eingedampften Lösung mittels Salpetersäure dargestellt. Durch weiteres Eindampfen der konzentrierten Lösung erhält man beim Erkalten das gelbe, feste Eisenchlorid.

Prüfung. Das reine Salz muß sich klar in Wasser lösen; Ferricyankaliumlösung darf keine Blaufärbung (Eisenchlorür) geben. Das Filtrat von der Fällung mit Ammoniak in der Hitze darf nicht blau gefärbt sein (Kupfer) und mit Schwefelammonium versetzt keinen Niederschlag (Cu, Zn, Mn) geben. Freie Salzsäure erkennt man an dem Salmiaknebel, der sich bei der Annäherung eines mit Ammoniak benetzten

Glasstabes an die schwach erwärmte, konzentrierte Lösung bildet; freies Chlor bezw. salpetrige Säure in der Lösung verursacht Blaufärbung von angefeuchtetem Jodzinkstärkepapier, wenn man solches dicht über die erwärmte Lösung hält. Den Eisengehalt bestimmt man am besten durch Titration mit Zinnchlorürlösung (siehe S. 32). Wenn das Präparat Eisenchlorür enthält, oxydiert man dasselbe in einer zweiten Probe durch $KClO_3$, kocht alles Chlor fort und titriert nochmals. Aus der Differenz gegenüber der ersten Eisenbestimmung ergibt sich das als $FeCl_2$ vorhandene Eisen.

Aus dem spezifischen Gewichte der Eisenchloridlösungen ermittelt man den Gehalt an Fe_2Cl_6 mittels der von Franz aufgestellten Tabelle:

Temperatur 17,5° C.

Spez. Gew.	% Fe_2Cl_6	Spez. Gew.	% Fe_2Cl_6	Spez. Gew.	% Fe_2Cl_6
1,015	2	1,175	22	1,387	42
1,029	4	1,195	24	1,412	44
1,044	6	1,216	26	1,437	46
1,058	8	1,237	28	1,462	48
1,073	10	1,257	30	1,487	50
1,084	12	1,278	32	1,515	52
1,105	14	1,299	34	1,544	54
1,122	16	1,320	36	1,573	56
1,138	18	1,341	38	1,602	58
1,154	20	1,362	40	1,632	60

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) und Ferricyankalium (rotes Blutlaugensalz) siehe Bd. I, S. 569, Ferrocyannatrium S. 570.

Aluminiumsalze

(siehe Bd. I, S. 620ff.).

Mangansalze.

Mangansulfat, Manganchlorür und Manganacetat finden beschränkte Anwendung in der Färberei zur Herstellung von Manganbister. Die hierzu benutzten Salze müssen eisenfrei sein, was leicht zu konstatieren ist; ein nie fehlender, geringer Kalkgehalt schadet nicht.

Kaliumpermanganat (übermangansaures Kali, $KMnO_4$). Das reine Salz bildet schwarzrote, rhombische Krystallnadeln mit grünlichem Metallglanze; es löst sich in 15 T. kaltem und 2 T. heißem

Wasser. Ein speziell für Desinfektionszwecke hergestelltes Präparat kommt als grünliche oder schwärzlichrote, krümelige Masse in den Handel, die K-, bezw. Na-Manganat und Permanganat, Manganoxyde, freies Alkali, K- und Na-Nitrat, $KClO_3$ und KCl enthält.

Prüfung. Die mit Schwefelsäure versetzte Lösung wird durch Erwärmen mit wenig Oxalsäure (auch durch Zusatz wäßriger schwefliger Säure) vollkommen entfärbt und gibt beim Übersättigen mit Ammoniak und Zusatz von Schwefelammonium fleischfarbiges Schwefelmangan. Ein Chlorgehalt (Chloride und Chlorate) gibt beim Erhitzen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure Chlorentwickelung, die man am schärfsten mittels Jodkalium-Stärkepapier nachweist.

Schwefelsäure wird in der mit viel Salzsäure gekochten Lösung des Salzes in gewöhnlicher Weise durch $BaCl_2$-Lösung gefällt. Den $KMnO_4$-Gehalt reinerer Präparate bestimmt man durch Titration der stark verdünnten Lösung mit einer gestellten sauren Ferrosulfatlösung.

Natriumpermanganat ($NaMnO_4$). Dieses Salz ist sehr leicht in Wasser löslich, besitzt keine Neigung zum Krystallisieren und kommt als feste, krümelige Masse und in konzentrierten Lösungen in den Handel.

Beide sind stark verunreinigt (siehe oben bei Kaliumpermanganat).

Chromsalze.

Kaliumchromat (gelbes oder neutrales chromsaures Kalium, K_2CrO_4, mit 51,62 Proz. CrO_3). Das reine Salz krystallisiert in zitronengelben, rhombischen Pyramiden, deren wäßrige Lösung auf Lackmus schwach alkalisch, auf Phenolphtaleïn neutral reagiert. In Alkohol ist es unlöslich. In wäßriger Lösung zerfällt es teilweise in $K_2Cr_2O_7$ und OHK. Es ist manchmal stark durch das isomorphe Kaliumsulfat verunreinigt und gibt dann in der stark salzsauren, wäßrigen Lösung mit $BaCl_2$-Lösung eine Fällung von in Salzsäure unlöslichem $BaSO_4$. Zur quantitativen Bestimmung dieser Verunreinigung wird die schwach salzsaure, wäßrige Lösung mit Baryumchlorid gefällt, der Niederschlag durch Dekantieren ausgewaschen und zur Lösung des Baryumchromats mit Salzsäure und Alkohol digeriert. Den CrO_3-Gehalt bestimmt man, indem man die stark mit Schwefelsäure angesäuerte, wäßrige Lösung durch einen Überschuß von Mohrschem Salz reduziert und in der stark verdünnten Lösung das überschüssige Ferrosulfat durch Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert (siehe S. 346).

Die spezifischen Gewichte wäßriger Lösungen von 19.5° C. sind nach Kremers, Schiff und Gerlach:

% K_2CrO_4	Spez. Gew.	% K_2CrO_4	Spez. Gew.	% K_2CrO_4	Spez. Gew.	% K_2CrO_4	Spez. Gew.
1	1,008	11	1,093	21	1,186	31	1,292
2	1,016	12	1,101	22	1,196	32	1,304
3	1.024	13	1,110	23	1,207	33	1,315
4	1,033	14	1,120	24	1,217	34	1,327
5	1,041	15	1,129	25	1,227	35	1,339
6	1,049	16	1,138	26	1,238	36	1,351
7	1.058	17	1,147	27	1,249	37	1,363
8	1.066	18	1,157	28	1,259	38	1,375
9	1,075	19	1,167	29	1,270	39	1,387
10	1,084	20	1,177	30	1,281	40	1,399

100 Teile Wasser lösen bei

0°	58,90 T.	40°	66,98 T.	80°	75,06 T.
10°	60,92 -	50°	69,00 -	90°	77,08 -
20°	62,94 -	60°	71,02 -	100°	79,10 -
30°	64,96 -	70°	73,04 -		

Natriumchromat ($Na_2CrO_4 + 10H_2O$). Das sehr leicht in Wasser lösliche Salz krystallisiert aus der auf 52° B. eingedampften Lösung beim Erkalten in gelben Nadeln aus, die durch Zentrifugieren von der anhaftenden Mutterlauge getrennt werden. Es zieht begierig Feuchtigkeit an und zerfließt. Als Verunreinigungen finden sich Alkalisulfate und Karbonate. Der CrO_3-Gehalt wird durch Titration nach S. 346 bestimmt.

Kaliumbichromat (rotes oder saures chromsaures Kalium, $K_2Cr_2O_7$, mit 68,09 Proz. CrO_3). Kommt in schön gelbroten, triklinen Krystallen in den Handel, die gewöhnlich durch etwas Kaliumsulfat verunreinigt sind, auch einen geringen Rückstand beim Auflösen in Wasser hinterlassen. Es ist (wie das neutrale Salz) in der Rotglut schmelzbar und wird in sehr hoher Temperatur in neutrales Salz, Chromoxyd und Sauerstoff zerlegt. Das feste Salz und die wäßrige Lösung sind sehr giftig und ätzen stark. In Alkohol ist es unlöslich.

100 Teile Wasser lösen nach Alluard bei

	$K_2Cr_2O_7$		$K_2Cr_2O_7$		$K_2Cr_2O_7$
0°	4,6 T.	40°	25,9 T.	80°	68,6 T.
10°	7,4 -	50°	35,0 -	90°	81,1 -
20°	12,4 -	60°	45,0 -	100°	94,1 -
30°	18,4 -	70°	56,7 -		

Die spezifischen Gewichte und Gehalte der Lösungen von 19,5° C. sind nach Kremers und Gerlach:

% $K_2Cr_2O_7$	Spez. Gew.	% $K_2Cr_2O_7$	Spez. Gew.	% $K_2Cr_2O_7$	Spez. Gew.
1	1,007	6	1,043	11	1,080
2	1,015	7	1,050	12	1,087
3	1,022	8	1,056	13	1,095
4	1,030	9	1,065	14	1,102
5	1,037	10	1,073	15	1,110

Für die Handelsware wird ein $Cr\,O_3$-Gehalt von 67,5—68,0 Proz. garantiert; man bestimmt die CrO_3 durch Titration und den SO_3-Gehalt gewichtsanalytisch wie S. 368.

Natriumbichromat ($Na_2\,Cr_2\,O_7$, mit 76,39 Proz. $Cr\,O_3$). Das reine Salz kommt in hyazinthroten, triklinen Prismen mit $2\,H_2\,O$ krystallisiert in den Handel; dieselben sind sehr hygroskopisch, zerfließen leicht, schmelzen etwas über 100° C. und verlieren dabei das Krystallwasser. In größter Menge wird es indessen im entwässerten Zustande als eine bröckelige Masse bezw. in Platten und verunreinigt durch Natriumsulfat, unlösliche kohlige Substanzen etc. in den Verkehr gebracht, deren CrO_3-Gehalt 73—74 Proz. betragen soll.

Man bestimmt in der Regel nur den $Cr\,O_3$-Gehalt durch Titration. Reine, wäßrige Lösungen haben folgende spezifische Gewichte und Gehalte:

% $Na_2\,Cr_2\,O_7$	Spez. Gew.	% $Na_2\,Cr_2\,O_7$	Spez. Gew.
1	1,007	30	1,208
5	1,035	35	1,245
10	1,071	40	1,280
15	1,105	45	1,313
20	1,141	50	1,343
25	1,171		

Chromfluorid ($Cr_2\,F_6 + 8\,H_2\,O$). Das Fluorid und seine Doppelsalze dissoziieren leicht in wäßrigen Lösungen unter Abscheidung von Chromhydroxyd $Cr\,(OH)_3$ und werden seit einigen Jahren als Beizmittel in der Färberei und im Zeugdruck angewendet. Im Handel kommt das Fluorid als luftbeständiges, dunkelgrünes Pulver vor, das in hölzernen oder kupfernen Gefäßen in Wasser gelöst wird.

Chromacetat, Chromchlorid, Chromisulfat etc. finden ebenfalls als Chrombeizen ausgedehnte Anwendung in der Färberei u. s. w.

Chromalaun ($Cr_2\,(SO_4)_3 \,.\, K_2\,SO_4 + 24\,H_2\,O$, mit 15,28 Proz. $Cr_2\,O_3$, 9,41 Proz. $K_2\,O$, 32,04 Proz. SO_3). Das Präparat bildet große Oktaëder, die im auffallenden Lichte schwarz, im durchfallenden Lichte dunkelviolett gefärbt erscheinen. In 100 Tl. kaltem Wasser lösen sich etwa 20 Tl. mit bläulich-violetter Farbe auf; durch Kochen wird die Lösung grün und gibt nach dem Eindampfen erst Krystalle, wenn sie längere Zeit in der Kälte gestanden hat. Der Chromalaun entsteht in großen

Massen als Abfallprodukt aus der zu Oxydationszwecken, z. B. bei der Fabrikation von Anthrachinon etc., benutzten Mischung von Kaliumchromatlösungen und Schwefelsäure.

Den Cr_2O_3-Gehalt bestimmt man durch Oxydation des Cr_2O_3 zu CrO_3 in der mit Kali oder Natron versetzten Lösung mittels in kleinen Mengen zugegebenen Natriumsuperoxyds, Zerstörung des Überschusses von Natriumsuperoxyd durch Erwärmen der Lösung unter Einleiten von Kohlensäure, starkes Ansäuern der abgekühlten Lösung mit Schwefelsäure und Titration der Chromsäure nach S. 346. Etwaige Verunreinigung des Alauns durch Kaliumsulfat ergibt sich aus der wie gewöhnlich ausgeführten SO_3-Bestimmung und der Ermittelung des Glühverlustes (Wasser) bei mäßiger Hitze.

Zinksalze.

Zinkvitriol ($ZnSO_4 + 7H_2O$). Im reinen Zustande bildet das Salz farblose, glasglänzende, rhombische Krystalle, die in trockener Luft schnell verwittern und beim schnellen Erhitzen im Krystallwasser schmelzen. Aus Lösungen von 30° C. krystallisiert es mit 6 Molekülen Wasser; diese verliert das Salz beim Erhitzen auf wenig über 100° C., während das letzte Wasser erst beim gelinden Glühen fortgeht.

In starker Glühhitze zersetzt sich der Zinkvitriol in ZnO, SO_2 und O. Das rohe Salz kommt in Platten und Kegeln in den Handel, die man aus geschmolzenen Krystallen hergestellt hat.

Die häufigst vorkommende Verunreinigung ist Mangansulfat; seltener finden sich kleine Mengen der Sulfate von Cu, Fe, Ca, Mg und Cd darin. Mangan und Eisen scheiden sich beim Übersättigen der wäßrigen Lösung mit Ammoniak beim Stehen an der Luft als Hydroxyde aus.

Kupfer und Kadmium werden durch Schwefelwasserstoff aus der mit Schwefelsäure angesäuerten wäßrigen Lösung gefällt. Die unerhebliche Verunreinigung durch $CaSO_4$ und $MgSO_4$ beeinträchtigt die technische Verwendung des Vitriols nicht.

100 Teile Wasser lösen bei

	$ZnSO_4$	$ZnSO_4 + 7H_2O$		$ZnSO_4$	$ZnSO_4 + 7H_2O$
0°	43,02	115,22	60°	74,20	313,48
10°	48,36	138,21	70°	79,25	369,36
20°	53,13	161,49	80°	84,60	442,62
30°	58,40	190,90	90°	89,78	533,02
40°	63,52	224,05	100°	95,03	653,59
50°	68,75	263,84			

Spezifische Gewichte und Gehalte wäßriger Lösungen bei 15° C.

% $ZnSO_4 + 7H_2O$	Spez. Gew.	% $ZnSO_4 + 7H_2O$	Spez. Gew.
5	1,029	35	1,231
10	1,059	40	1,271
15	1,091	45	1,310
20	1,124	50	1,352
25	1,167	55	1,399
30	1,193	60	1,445

Chlorzink ($ZnCl_2$). Das wasserfreie Chlorid ist eine durchscheinende, weißliche Masse vom spez. Gew. 2,75 (Zinkbutter), die sehr hygroskopisch ist, sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst, bei 100° schmilzt und in der Rotglut destilliert. Es entzieht organischen Substanzen die Elemente des Wassers, verkohlt Holz, verwandelt in konzentrierter Lösung Papier in Pergamentpapier und wirkt höchst ätzend. In den Handel kommt es in Form von Stücken, die man gewöhnlich nur auf ihre Löslichkeit in Wasser (Freisein von Oxychlorid) prüft. Die konzentrierten wäßrigen Lösungen von Chlorzink, ebenfalls Handelsware, prüft man auf freie Säure (Entfärbung von Ultramarinpapier) und auf ihr spez. Gewicht.

Die Gehalte und spezifischen Gewichte wäßriger Lösungen bei 19,5° C. sind nach Krämer:

% $ZnCl_2$	Spez. Gew.	% $ZnCl_2$	Spez. Gew.
5	1,045	35	1,352
10	1,091	40	1,420
15	1,137	45	1,488
20	1,186	50	1,566
25	1,238	55	1,650
30	1,291	60	1,740

Zinkacetat, $Zn(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$, löst sich sehr leicht in Wasser und wird als Beizmittel in der Färberei angewendet. Auf Verunreinigungen prüft man es wie den Zinkvitriol.

Kupfersalze.

Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5H_2O$). Das Salz kommt in großen, hellblauen und durchsichtigen triklinen Krystallen in den Handel, die in trockener Luft oberflächlich verwittern. Am häufigsten ist der Vitriol durch Ferrosulfat verunreinigt, seltener durch erhebliche Mengen von

Zink- und Nickelsulfat; fast immer enthält er Spuren von Wismut, Arsen und Antimon. Gewöhnlich prüft man nur auf Freisein von Eisen, indem man die wäßrige Lösung mit Ammoniak übersättigt. Zur genauen Untersuchung empfiehlt sich die Hampesche Methode der „Handelskupferanalyse“ (siehe S. 223 u. f.). Fällt man aus der Lösung einer abgewogenen Menge (3—5 g) des Salzes das Kupfer elektrolytisch aus, so geben sich hierbei schon nennenswerte Mengen von Arsen und Antimon zu erkennen (siehe S. 199).

Beim Erhitzen auf ca. 200° C. verliert der Kupfervitriol alles Wasser und gibt ein weißliches, sehr hygroskopisches Pulver. In Alkohol ist er unlöslich. 100 Tl. Wasser lösen nach Poggiale bei

10°	20°	40°	80°	100°
36,9	42,3	56,9	118,0	203,3 Tl. $CuSO_4 + 5H_2O$
20,9	23,5	30,3	53,1	75,3 Tl. $CuSO_4$

Gehalt und spez. Gew. der Lösungen bei 15° C.

% $CuSO_4 + 5H_2O$	Spez. Gew.	% $CuSO_4 + 5H_2O$	Spez. Gew.	% $CuSO_4 + 5H_2O$	Spez. Gew.
1	1,007	10	1,069	19	1,144
2	1,013	11	1,076	20	1,152
3	1,020	12	1,084	21	1,160
4	1,027	13	1,091	22	1,169
5	1,033	14	1,096	23	1,177
6	1,040	15	1,114	24	1,185
7	1,048	16	1,121	25	1,193
8	1,055	17	1,129		
9	1,062	18	1,137		

Kupferchlorid ($CuCl_2$, krystallisiert: $CuCl_2 + 2H_2O$).

Gewöhnlich wird es nur auf einen Eisengehalt geprüft (wie Kupfervitriol, siehe oben) und der Kupfergehalt durch Titration der heißen, salzsauren Lösung mittels Zinnchlorürlösung nach dem Verfahren von Weyl (S. 204 u. f.) bestimmt. Verunreinigende Alkalisalze (Na Cl etc.) erhält man, wenn man das Kupfer aus der wäßrigen Lösung durch Schwefelwasserstoff fällt und das Filtrat vom Cu S abdampft. Das reine, wasserhaltige Salz bildet schön grüne, rhombische Prismen oder Nadeln; das durch Erhitzen über 100° entwässerte Chlorid bildet eine braune, sehr hygroskopische Masse. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

Wäßrige Lösungen von 17,5° C. haben nach Franz folgende Gehalte:

Spez. Gew.	% $CuCl_2$	Spez. Gew.	% $CuCl_2$	Spez. Gew.	% $CuCl_2$
1,018	2	1,170	16	1,362	30
1,036	4	1,195	18	1,395	32
1,055	6	1,222	20	1,429	34
1,073	8	1,250	22	1,462	36
1,092	10	1,278	24	1,495	38
1,118	12	1,306	26	1,528	40
1,144	14	1,334	28		

Kupfernitrat, $Cu(NO_3)_2 + 6 H_2O$. Die bei niedriger Temperatur erhaltene Verbindung mit $6 H_2O$ schmilzt schon bei ca. 30° C. und bildet hellblaue tafelförmige Krystalle; in geringerer Kälte erhält man dunkelblaue, prismatische Krystalle des Salzes mit $3 H_2O$, die bei 115° C. schmelzen. Beide Salze sind sehr hygroskopisch und leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Als Verunreinigungen finden sich vor: Nitrate von Pb, Zn und Na, sowie Sulfate von Cu und Na. Die nicht absichtlich verunreinigte Handelsware soll bis zu 7 Proz. an Verunreinigungen enthalten.

Blei kann man durch Abdampfen der Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure als Sulfat abscheiden und bestimmen; aus dem Filtrate vom $PbSO_4$ fällt man das Kupfer elektrolytisch, aus der entkupferten Lösung das Zink (nach dem Neutralisieren der Lösung mit Ammoniak) durch Schwefelwasserstoff als ZnS. Das Filtrat vom ZnS wird eingedampft, die Ammonsalze verjagt und in dem Glührückstande Ca, Mg und Alkalisalze bestimmt. Zur SO_3-Bestimmung wird eine besondere Portion wiederholt mit Salzsäure abgedampft und die verdünnte, salzsaure Lösung heiß durch $BaCl_2$-Lösung gefällt.

Kupferacetat (krystallisierter Grünspan, $Cu(C_2H_3O_2)_2 . H_2O$).

Das in dunkel-blaugrünen Krystallen in den Handel kommende Salz ist gewöhnlich sehr rein und nur durch eine minimale Menge Eisen verunreinigt. Man prüft es auf seine Reinheit wie den Kupfervitriol.

Bleisalze.

Bleiacetat (Bleizucker, $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 3 H_2O$).

Der reine, weiße Bleizucker krystallisiert in farblosen Tafeln oder Säulen, die in trockener Luft verwittern, allmählich Wasser und etwas Essigsäure unter Aufnahme von Kohlensäure verlieren. Frisch bereitetes Salz löst sich vollkommen klar in Wasser; die Lösung des verwitterten Salzes ist durch Bleikarbonat getrübt, das man durch einige Tropfen Essigsäure auflöst. Bei 75° C. schmilzt das Salz im Krystallwasser, wird bei 100° wasserfrei und fest und schmilzt dann wieder bei 280°

1 Tl. Salz löst sich bei 15° in 1,5 Tl. Wasser, bei 40° in 1 Tl., bei 100° in 0,5 Tl. Alkohol löst etwa $^1/_8$ seines Gewichts; in Äther ist es unlöslich. Fällt man die Lösung durch Schwefelwasserstoff, so darf das Filtrat vom Pb S keinen Abdampfungsrückstand hinterlassen (Eisen). Auf Kupfer prüft man, indem man eine konzentrierte wäßrige Lösung des Salzes durch Schwefelsäure fällt und das eingedampfte Filtrat vom $PbSO_4$ mit Ammoniak übersättigt.

Brauner Bleizucker. Dieses aus rohem Holzessig und Glätte hergestellte Präparat kommt im geschmolzenen Zustande in unregelmäßigen Stücken in den Handel. Man bestimmt den Bleigehalt durch Ausfällung aus der Lösung des Salzes mittels Schwefelsäure.

Den Essigsäuregehalt im Bleizucker und Bleiessig bestimmt man nach Salomon, indem man die Lösungen mit titrierter Kalilauge bei Gegenwart von Phenolphtaleïn stark alkalisch macht und den Überschuß mit gestellter, gleichwertiger Essigsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurücktitriert. Aus der Differenz ergibt sich die an Blei gebundene Essigsäure. Bleiessig wird zunächst mit titrierter Essigsäure angesäuert, Kalilauge im Überschuß zugesetzt und dann mit Essigsäure zurücktitriert.

Fresenius fällt die Auflösung von 5 g Bleizucker in Wasser in einem $^1/_4$ Literkolben durch einen gemessenen kleinen Überschuß von Schwefelsäure, schwenkt um, füllt zur Marke auf, setzt noch so viel Wasser hinzu, wie dem Volumen des ausgefallenen Bleisulfats (spez. Gew. 6,3) entspricht, schüttelt und filtriert durch ein trockenes Filter. Aus einem Fünftel des Filtrats (50 ccm) fällt man die Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung, wägt das Baryumsulfat und findet so aus der zur Fällung des Bleies verbrauchten Schwefelsäure den Bleigehalt des Acetats. Weitere 50 ccm werden mit Normalalkali titriert, die Schwefelsäure in Abzug gebracht und dadurch der Essigsäuregehalt des Bleiacetats ermittelt.

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$. Das Salz kommt in farblosen oder weißen, regulären Krystallen (Oktaëder und Kombination von Oktaëder und Würfel) in den Handel, die selten nennenswert verunreinigt sind. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich; die bei 20° C. gesättigte Lösung (spez. Gew. 1,415) enthält 37 Proz. PbN_2O_6. Schwache Salpetersäure und 90-proz. Alkohol lösen nur geringe Mengen; in starker Salpetersäure und absolutem Alkohol ist es unlöslich.

Zur Prüfung auf Verunreinigungen führt man das Blei durch Abdampfen der Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure in Sulfat über und untersucht den beim Verdampfen des Filtrats vom $PbSO_4$ etwa verbleibenden Rückstand auf Cu, Fe und Ca.

Bleisulfat, $PbSO_4$. Rohes Bleisulfat wird in großen Massen als Nebenprodukt bei der Darstellung von Aluminiumacetat und Ferriacetat-

lösungen in den Kattundruckereien erhalten und zum größten Teil an Bleihütten verkauft. Kleinere Mengen werden zu Bleifarben (Bleiweiß, Chromgelb, Mennige) verarbeitet. Es kommt als wasserhaltige und bräunlich gefärbte Masse in den Handel; die Färbung rührt von dem zur Umsetzung mit Alaun oder Eisenalaun verwendeten holzessigsauren Blei her. Die Untersuchung erstreckt sich gewöhnlich nur auf die Bestimmung des Bleigehalts. Man löst eine Durchschnittsprobe von einigen g in einer heißen konzentrierten Lösung von Ammoniumacetat filtriert und fällt aus der verdünnten Lösung durch Schwefelsäure reines Bleisulfat. Auf den Hüttenwerken probiert man die Ware auf trockenem Wege, durch Schmelzen mit Pottasche, Mehl und Eisen (s. „Bleiproben" S. 250 u. f.).

Zinnsalze.

Zinnchlorür (Zinnsalz, $Sn\,Cl_2 + 2\,H_2O$). Die Handelsware besteht aus fettglänzenden, farblosen oder blaß gelblichweißen Krystallnadeln, die von der anhaftenden Mutterlauge durch Zentrifugieren befreit sind. Gewöhnlich enthält es nur die dem zur Herstellung verwendeten Zinn und der Salzsäure entstammenden Verunreinigungen in geringer Menge, selten ist es durch Bittersalz oder Zinkvitriol verfälscht.

Nur das frisch bereitete Präparat löst sich in wenig Wasser und in absolutem Alkohol vollkommen auf; längere Zeit der Luft ausgesetzte Ware enthält in Wasser unlösliches Oxychlorid, das durch Erhitzen der salzsauren Lösung mit Zinnzusatz wieder in $Sn\,Cl_2$ übergeführt wird.

Beim starken Verdünnen der wäßrigen Lösung scheidet sich reichlich Oxychlorür, $Sn\,(OH)\,Cl$ ab; mit Salzsäure, Salmiak oder Weinsäure versetzte Lösungen bleiben klar. Das feste Salz und seine Lösungen nehmen begierig Sauerstoff aus der Luft auf.

Untersuchung. Man bestimmt den $Sn\,Cl_2$-Gehalt, indem man eine abgewogene Quantität des Salzes in heiße, salzsaure Eisenchloridlösung (im Überschuß angewendet) einträgt und in der sehr stark verdünnten, mit Schwefelsäure und Natriumsulfat versetzten Lösung das entstandene Eisenchlorür mit Permanganatlösung titriert (siehe „Eisen" S. 33).

Nach Lenssen wird die mit Seignettesalz und einer Lösung von $Na\,H\,CO_3$ versetzte Zinnsalzlösung mit Jodlösung nach dem Zusatze frisch bereiteter Stärkelösung bis zum Eintritte der Blaufärbung titriert 253,7 Tl. Jod entsprechen 119 Tl. Zinn.

Verunreinigungen durch Blei, Kupfer, Zink und Eisen bleiben als Schwefelmetalle zurück, wenn man die mit Ammoniak übersättigte Lösung des Salzes mit einer reichlichen Menge von gelbem Schwefelammonium versetzt und einige Zeit erwärmt. Schwefelsaure Salze veranlassen

Fällung von $BaSO_4$ in der stark salzsauren verdünnten Lösung. Nach Merz bleiben Zinksulfat und Magnesiumsulfat als krystallinische Teilchen ungelöst zurück, wenn man einige g des Salzes mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols verrührt; etwa vorhandenes Zinnoxychlorid bleibt hierbei in Flocken ungelöst.

Die Gehalte der mit Salzsäure versetzten wäßrigen Lösungen lassen sich annähernd aus ihrem spezifischen Gewichte ermitteln.

Gerlach hat für Lösungen von 15° C. folgende Tabelle aufgestellt:

% $SnCl_2 + 2H_2O$	Spez. Gew.	% $SnCl_2 + 2H_2O$	Spez. Gew.	% $SnCl_2 + 2H_2O$	Spez. Gew.	% $SnCl_2 + 2H_2O$	Spez. Gew.
2	1,013	22	1,161	42	1,352	62	1,613
4	1,026	24	1,177	44	1,374	64	1,644
6	1,040	26	1,194	46	1,397	66	1,677
8	1,054	28	1,212	48	1,421	68	1,711
10	1,068	30	1,230	50	1,445	70	1,745
12	1,083	32	1,249	52	1,471	72	1,783
14	1,097	34	1,268	54	1,497	74	1,821
16	1,113	36	1,288	56	1,525	75	1,840
18	1,128	38	1,309	58	1,554		
20	1,144	40	1,330	60	1,582		

Zinnchlorid (Doppelchlorzinn, $SnCl_4$). Die reine, flüssige Verbindung kommt selten in den Handel; weit häufiger kommt es als wasserhaltige, mit Chlornatrium versetzte Salzmasse und in konzentrierten Lösungen vor. Lösungen von Zinn in Königswasser werden in der Färberei salpetersaures Zinn, Zinnkomposition, Zinnsolution, Physik, Scharlachkomposition, Rosiersalz u. s. w. genannt und sind gewöhnlich durch freie Salpetersäure, Eisenchlorid, Chlorzink, Kochsalz und Zinnchlorür verunreinigt oder absichtlich (mit den 3 letztgenannten Verbindungen) versetzt. Mit 5 H_2O bildet das Chlorid eine weiße Salzmasse, die wie die anderen Präparate verwendet wird.

Prüfung. Zinnchlorür gibt sich beim Zusatze von Sublimatlösung durch Abscheidung von Quecksilberchlorür (Kalomel) zu erkennen; Kupfer, Blei, Zn und Fe bleiben als Schwefelmetalle bei der Behandlung mit Ammoniak und Schwefelammonium zurück. Alkalisalze erhält man neben Zn- und Fe-Salzen, wenn man das Zinn aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff fällt und das Filtrat abdampft. Salpetersäure weist man durch ein Stückchen Eisenvitriol nach, der die Flüssigkeit in der nächsten Umgebung rot färbt.

Den Gesamt-Zinngehalt findet man, indem man einen Streifen von reinem, starkem Zinkblech etwa 12 Stunden in der Lösung stehen läßt, das ausgefällte schwammige Zinn mit einem Haarpinsel herunterbringt,

es auswäscht, in heißer Eisenchloridlösung auflöst und das entstandene Eisenchlorür in der Lösung titriert (siehe oben, Zinnchlorür).

$$Sn + Fe_2Cl_6 = SnCl_2 + 2FeCl_2.$$

Man kann das Zinn auch in Salzsäure lösen und in der Lösung nach dem Verfahren von Lenssen titrieren.

In einer besonderen Probe titriert man das vorhandene Zinnchlorür nach demselben Verfahren und findet so das in dem Präparate enthaltene Zinnchlorid aus der Differenz beider Zinnbestimmungen.

Wenn die Zinnchloridlösung nicht erheblich verunreinigt ist, läßt sich ihr annähernder Gehalt aus dem spezifischen Gewicht feststellen. Man benutzt hierzu die nachstehende Tabelle von Gerlach; Temperatur der Lösungen 15° C.

Spez. Gew.	% $SnCl_4 . 5H_2O$	Spez. Gew.	% $SnCl_4 . 5H_2O$
1,030	5	1,320	45
1,059	10	1,366	50
1,091	15	1,416	55
1,124	20	1,468	60
1,158	25	1,526	65
1,195	30	1,587	70
1,235	35	1,727	80
1,276	40	1,893	90

Ammoniumzinkchlorid (Pinksalz, $SnCl_4 . 2NH_4Cl$). Dieses Präparat bildet schöne, weiße Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Man prüft (wie oben) auf den Zinngehalt, da das Salz häufig einen Überschuß von Salmiak enthält. Es wird vielfach als Ersatz für das stärker ätzende Zinnchlorid in der Färberei u. s. w. verwendet.

Natriumstannat (zinnsaures Natron, Präpariersalz, $Na_2SnO_3 + 3H_2O$). Das reine Salz bildet farblose Krystalle; die gewöhnliche Handelsware pflegt stark durch Soda und Ätznatron verunreinigt zu sein, ist auch nicht selten arsenhaltig. Man bestimmt den Zinngehalt durch Ausfällen mittels Zink, Lösen des ausgewaschenen Zinns in Salzsäure und Titrieren nach dem Verfahren von Lenssen (S. 376). Auf Arsen prüft man mit Benutzung eines einfachen Marshschen Apparates.

Silber- und Goldsalze.

Silbernitrat (Höllenstein, $AgNO_3$). Das reine Salz krystallisiert in großen, farblosen rhombischen Tafeln, die sich, wenn Staub hinzutreten kann, am Licht schwärzen. Bei 218° C. schmilzt das Nitrat und erstarrt zu einer krystallinisch-strahligen Masse. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. 100 Teile Wasser lösen bei:

0°	19,5°	54°	85°	100°
121,9	227,3	500	714	1111 Teile $Ag NO_3$.

Prüfung. Das reine Salz löst sich vollkommen klar in Wasser auf, die farblose Lösung darf sich beim starken Übersättigen mit Ammoniak nicht trüben (Blei, Wismut) oder bläulich färben (Kupfer).

Den Silbergehalt bestimmt man gewichtsanalytisch als Chlorsilber, maßanalytisch durch Titration mit Rhodanammoniumlösung nach der Methode von Volhard (siehe S. 139). Das für chirurgische Zwecke in Stengeln (Ätzstifte) in den Handel kommende Salz ist von solchen, die für den gleichen Zweck durch Zusammenschmelzen mit Kaliumnitrat hergestellt werden, durch das Aussehen nicht zu unterscheiden. Man berechnet den Salpetergehalt entweder aus dem Resultate der Silberbestimmung (als Differenz an 100%), oder man bestimmt in dem Abdampfungsrückstande des Filtrates vom Chlorsilber das Chlorkalium und berechnet daraus das Kaliumnitrat. Qualitativ erkennt man das Vorhandensein von Salpeter, wenn man einen Streifen Fließpapier mit der wäßrigen Lösung tränkt, trocknet und verascht, an der stark alkalischen Reaktion des Rückstandes.

Goldchlorid ($Au Cl_3$) bildet eine gelbbraune, zerfließliche Masse, die sich leicht und mit gelbroter Farbe in Wasser, Alkohol und Äther löst.

Chlorwasserstoff-Goldchlorid ($H Au Cl_4 + 4 H_2 O$) bildet lange, gelbe Krystallnadeln. Beim vorsichtigen Erhitzen im bedeckten Porzellantiegel bis zum starken Glühen hinterlassen beide Präparate reines Gold, das reine Chlorid ($Au Cl_3$) 64,79%, die salzsaure Verbindung 47,69%.

Natriumgoldchlorid (Goldsalz, $Na Au Cl_4 + 2 H_2 O$). Das Salz krystallisiert in goldgelben, rhombischen Prismen, die leicht verwittern. Der Goldgehalt beträgt 49,5%. Es ist in Wasser leicht löslich.

Kaliumgoldchlorid ($K Au Cl_4 + 2 H_2 O$) und ***Ammoniumgoldchlorid*** ($2 NH_4 Au Cl_4 + 5 H_2 O$) sind gelbe, gut krystallisierende Salze, die wie das „Goldsalz“ verwendet werden.

Untersuchung. Zur Goldbestimmung erhitzt man eine kleine Einwage der mit dem halben Gewichte Soda gemischten Salze in einem bedeckten Porzellantiegel allmählich bis zum Glühen, läßt erkalten, löst die Salze in heißem Wasser, trocknet, glüht und wägt das Gold. Von Verunreinigungen findet sich nur Kupfer in Spuren vor. Zur Bestimmung desselben fällt man das Gold aus der salzsauren Lösung der Goldverbindung durch Zusatz von reinem Eisenvitriol unter Erwärmen aus und leitet in das Filtrat längere Zeit Schwefelwasserstoff.

Künstliche Düngemittel.

Von

Prof. Dr. O. Böttcher,

stellvertretendem Vorstand d. landw. Versuchsstation Möckern.

I. Allgemeine Untersuchungsmethoden der künstlichen Düngemittel.

1. Die Stickstoffbestimmung.

A. Gesamtstickstoff nach der Kjeldahlschen Methode.

Schon lange ist es festgestellt, daß die Kjeldahlsche Stickstoffbestimmungsmethode (Zsch. anal. Chem. XXII, 366) bei allen Substanzen, deren Stickstoffgehalt nach der Natronkalkmethode bestimmt werden konnte, vorzügliche Resultate liefert, und es ist daher wohl in allen Laboratorien die Natronkalkmethode durch die Kjeldahlsche verdrängt worden.

Letztere ist von vielen Chemikern so wesentlich umgeändert, verbessert und vereinfacht worden, daß Prof. Stutzer schon früher vorgeschlagen hat, derselben den Namen „Sulfatmethode", im Gegensatz zur Natronkalkmethode, zu geben, da es unmöglich ist, zur genaueren Bezeichnung des jetzigen Verfahrens dem Namen Kjeldahls alle diejenigen hinzuzufügen, welche an der Verbesserung der Methode mitgearbeitet haben. Trotz der mannigfachen Abänderungen ist das Prinzip geblieben, nämlich Umwandlung der gesamten organischen Stickstoffverbindungen in schwefelsaures Ammoniak durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart Sauerstoff abgebender Körper, wonach dann durch Destillation mit Natronlauge das Ammoniak leicht abgeschieden und bestimmt werden kann.

a) In salpetersäurefreien Substanzen.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in gewöhnlichen, nicht salpetersäurehaltigen Substanzen empfiehlt sich am besten die Modifikation der Kjeldahlschen Methode von Wilfarth (Chem.-Ztg. 9, 286, 502), welcher

zuerst fand, daß durch Zusatz von Metalloxyden die Zersetzungsdauer bedeutend abgekürzt wird. Als die geeignetsten Metalle erwiesen sich Kupfer und Quecksilber, und zwar werden mit Vorteil auf 1 g Substanz ca. 0,5 g entwässerter Kupfervitriol oder 0,7 g Quecksilberoxyd oder ca. 1 g metallisches Quecksilber verwandt. Das Quecksilber wirkt am intensivsten auf die Oxydation, so daß die Zersetzung erheblich weniger Zeit erfordert als beim Zusatz von Kupfersulfat; jedoch muß bei Anwendung von Quecksilber oder Quecksilberoxyd beim späteren Abdestillieren des Ammoniaks der Natronlauge so viel Schwefelkaliumlösung (ca. 25 ccm einer Lösung von 40 g Kalium sulfuratum im Liter) zugefügt werden, daß die ganze Menge des Quecksilbers als Schwefelquecksilber ausgefällt wird und die Flüssigkeit schwarz erscheint; auch ist, um das Stoßen zu vermeiden, ein Zusatz von granuliertem Zink erforderlich. — Der Zusatz von Schwefelkalium ist nicht notwendig, wie ich schon vor Jahren festgestellt habe (Landw. Versuchsst. 41, S. 170), wenn man für eine starke Wasserstoffentwicklung sorgt und hierzu vor der Destillation ca. $1^1/_2$ g Zinkstaub (der natürlich stickstofffrei sein muß und wenig Zinkoxyd enthalten soll) in den Destillationskolben bringt. Die Merkurammonverbindungen werden durch den Wasserstoff im status nascendi leicht und vollständig zersetzt, und das Ammoniak geht ebenso schnell über, wie bei der Anwendung von Schwefelkalium und Zink. Nachdem ich festgestellt habe, daß in verschiedenen stickstoffreichen, schwer zersetzbaren Substanzen, wie Hornmehl, Fischmehl u. s. w., bei Anwendungen von Quecksilber bedeutend mehr Stickstoff gefunden wird, als bei Verwendung von Kupfersulfat, halte ich folgendes Verfahren, nach dem an hiesiger landwirtschaftlicher Versuchsstation seit Jahren gearbeitet wird, für das empfehlenswerteste:

1 g der fein zerkleinerten und zerriebenen Substanz bringt man in ein Kölbchen von böhmischem Glase (von ca. 150 ccm Inhalt), gibt 1 Tropfen Quecksilber (ca. 1 g) und 25 ccm einer Schwefelsäure zu, welche man erhält, indem man in ein Liter konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) 200 g Phosphorsäureanhydrid[1]) einträgt, und erhitzt nun das Kölbchen über dem Drahtnetz anfangs mit kleiner Flamme, später bis zum lebhaften Sieden[2]). Bei Substanzen, welche bei der

[1]) Das Gemisch ist stets auf Stickstoff zu prüfen.

[2]) Die Aufschließkölbchen stellt man zweckmäßig schief auf das Drahtnetz, damit nicht die untere oft ungleichmäßig starke Fläche derselben erhitzt wird, sondern mehr die gleichmäßig starke Seitenfläche; man hat hierzu verschiedene Apparate konstruiert, welche 15—20 Kölbchen aufnehmen können und so das Aufschließen von 15—20 Proben zu gleicher Zeit gestatten. Das Aufschließen muß in einem gut ziehenden Abzuge und in ammoniakfreier Atmosphäre stattfinden. Sehr empfehlenswert ist es, den ganzen Apparat zum Aufschließen auf

Zersetzung stark schäumen, setzt man etwas Paraffin hinzu. Um das lästige Entweichen von Säuredämpfen und ein Verspritzen von Schwefelsäure zu vermeiden, verschließt man das Kölbchen lose mit den zuerst von Kreusler empfohlenen, aus einer weiten Glasröhre herzustellenden Glasstopfen, welche in eine lange, nach unten zugeschmolzene Spitze ausgezogen sind. Das Kölbchen läßt man so lange auf der Flamme, bis der Inhalt vollständig klar geworden ist. Die Zeit, welche erforderlich ist, um dieses zu erreichen, ist sehr, sehr verschieden und hängt von der Beschaffenheit der Substanz ab; oft genügt schon ein $^1/_2$-stündiges Kochen, bei Fleischmehl, Blutmehl u. s. w. gebraucht man dagegen 2—3 Stunden, weshalb man bei allen schwerer zersetzbaren Substanzen der Sicherheit wegen mindestens 3 Stunden kochen soll. Nach dem Erkalten wird der gesamte Inhalt des Kölbchens mit etwa 200 ccm Wasser quantitativ in einen ca. 500 ccm fassenden Destillationskolben[1]) gespült und das gebildete Ammoniak nach Zusatz von 100 ccm Natronlauge von 32° Bé. (stickstofffrei) und 1—1,5 g Zinkstaub abdestilliert[2]) und in titrierter Schwefelsäure aufgefangen.

---

eine Bleiplatte mit umgebogenen Rändern zu stellen und diese dick mit Sand zu bestreuen, damit bei etwaigem Springen eines Kölbchens während des Erhitzens die siedende Schwefelsäure in den Sand fließt und mit Ausnahme der Verunreinigung des Brenners keine sonstigen Beschädigungen anrichten kann.

[1]) Vielfach nimmt man das Aufschließen der stickstoffhaltigen Substanzen gleich in größeren Kolben vor, aus denen dann direkt abdestilliert werden kann; das Aufschließen in solchen größeren Kolben (ca. 500 ccm fassend) dauert zwar etwas länger als in den oben angegebenen kleinen Kölbchen und erfordert mehr Gas, erspart aber das Umspülen aus dem Aufschließkölbchen in den Destillationskolben, wobei namentlich auch eine Verlustquelle vermieden wird.

[2]) Die Destillation kann mit oder ohne Kühlung erfolgen, bei letzterer muß das untere Ende des Destillationsrohres in die vorgelegte Schwefelsäure eintauchen. Empfehlenswert ist es, das Ammoniak durch gekühlte Zinnröhren von so engem Lumen (5—6 mm lichter Weite) zu destillieren, daß in denselben durch die aufeinander folgenden Portionen des Destillates eine ununterbrochene Ausspülung stattfindet; das Ende des Kühlrohres wird durch ein Glasrohr mit einem Erlenmeyerschen Kolben (von 3—400 ccm) verbunden, der mit 20 ccm titrierter Schwefelsäure beschickt und noch mit einer kleinen Will-Varrentrappschen Vorlage versehen ist. Um bei der Destillation ein Übergehen geringer Mengen von Natronhydrat in das Desstillationsrohr zu vermeiden, ist es notwendig, daß zwischen dieses und den Destillationskolben wenigstens ein größeres Kugelrohr mit nach unten umgebogenem Rohr eingeschaltet wird. Bei Anwendung von Zinkstaub genügt selbst dieses nicht, vielmehr muß man in solchen Fällen die von Kjeldahl selbst empfohlenen Vorlagen anwenden, welche im hiesigen Laboratorium bereits seit ca. 20 Jahren in Gebrauch sind und zu gleicher Zeit als Fang- und Waschvorrichtung dienen; man muß hierbei die Destillation einmal unterbrechen, damit das sich in den Vorlagen ansammelnde Wasser in den Destillationskolben zurückfließt.

Bei Substanzen, welche sich schlecht zerkleinern lassen, wägt man, um richtige Durchschnittsproben zu erhalten, 3—5 g ab, kocht mit 50 bis 60 ccm Schwefelsäure und 2—3 g Quecksilber, spült nach dem Erkalten in einen geeichten 300 ccm fassenden Kolben, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut um und destilliert 100 ccm mit Natronlauge und Zinkstaub ab.

Die überschüssige Schwefelsäure wird mit verdünnter Natronlauge unter Anwendung von ca. 2 ccm Kongorot-Lösung als Indikator zurücktitriert und aus dem gefundenen Ammoniak der Stickstoffgehalt berechnet.

Zur Herstellung der Kongorot-Lösung schüttelt man 2 g Kongorot mit 500 ccm 50-proz. Alkohol, bis alles gelöst ist, und fügt dann 500 ccm Wasser zu.

O. Förster (Chem.-Ztg. 1899, 23, 197) hat Vorlagen empfohlen, welche ein beständiges Zurückfließen des sich ansammelnden Überschusses an Kondensationswasser in den Destillationskolben gestatten, wodurch die sonst notwendige zeitweise Unterbrechung der Destillation vermieden wird. Wenn diese Apparate nicht zu zerbrechlich sind, dürften sie zu empfehlen sein.

Das Aufschließen der stickstoffhaltigen Substanzen mit Schwefelsäure wird ganz erheblich beschleunigt und dadurch ganz wesentlich an Zeit und Gas gespart, wenn man nach J. W. Gunning (Zsch. anal. Chem. 1899, 28, 188) verfährt und der Schwefelsäure eine größere Menge Kaliumsulfat zusetzt. Dieses Verfahren ist von verschiedenen Autoren (Atterberg, Arnold, Wedemeyer) geprüft und als brauchbar empfohlen worden; auch ich habe mich von der Brauchbarkeit desselben überzeugt und halte eine Mischung von 20 ccm Phosphor-Schwefelsäure mit 1 g Quecksilber und 15—18 g Kaliumsulfat für die beste und am schnellsten wirkende Oxydierungsflüssigkeit. Bei Substanzen, welche nicht schäumen, setzt man das Kaliumsulfat gleich anfangs mit der Schwefelsäure zu, sonst erfolgt der Zusatz am zweckmäßigsten erst nach kurzem Aufkochen und erfolgter Auflösung der Substanz. Beim weiteren Kochen wird die Flüssigkeit meist nach 30 Minuten farblos und damit ist die Aufschließung beendet; nach 5 bis 10 Minuten langem Stehen kann man mit Wasser verdünnen und den Kölbcheninhalt in den Destillationskolben überspülen, um das Ammoniak wie oben abzudestillieren.

b) In salpetersäurehaltigen Substanzen bezw. Salpeter.

Sehr zu beklagen war es, daß das Kjeldahlsche Verfahren nicht zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in allen stickstoffhaltigen Körpern geeignet war, denn diese Methode war bei solchen Stickstoffverbindungen nicht anwendbar, welche bisher nur nach der Dumasschen

Methode untersucht werden konnten, welche also Stickstoff in Form von Nitraten enthielten. Durch verschiedene erschienene Arbeiten ist nun festgestellt worden, daß das Kjeldahlsche Verfahren eine allgemeine Anwendung zuläßt und dasselbe durch geeignete Abänderungen bei allen stickstoffhaltigen Körpern angewandt werden kann.

Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in salpeterhaltigen Stoffen empfiehlt sich

a) ***Das Jodlbaursche Verfahren*** (Landw. Versuchsst. 1888, Bd. 35, 447), welches darauf beruht, die betreffenden Substanzen mit einer phenolhaltigen Schwefelsäure aufzuschließen, den Nitratstickstoff in Nitrophenol und dieses durch Amidierung mittels Zinkstaubes in Amidophenol zu verwandeln. Der Stickstoff des Amidophenols wird nach der Sulfatmethode auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die Bestimmungen werden nach meinen Erfahrungen am zweckmäßigsten in folgender Weise ausgeführt.

Von den nitrathaltigen trocknen Düngermischungen wägt man 1 g ab und bringt diese Menge quantitativ in einen Aufschließkolben (von böhmischem Glase) von ca. 350 ccm Inhalt; hierauf fügt man unter beständigem Umschütteln und fortwährendem Kühlen in kaltem Wasser allmählich 30 ccm Phenolschwefelsäure[1]) zu und läßt die Mischung $^1/_2$—1 Stunde unter bisweiligem Umschwenken stehen, bis möglichst alles gelöst ist. Nach dieser Zeit setzt man wieder unter kräftigem Umschütteln und starker Kühlung ganz allmählich 2—3 g getrockneten, stickstofffreien Zinkstaub zu, sowie 1 Tropfen (1 g) Quecksilber; wenn man genügend schüttelt und kühlt, so kann man den Zinkstaub hintereinander eintragen, ohne daß man Verluste zu befürchten hat. Nach 1—2-stündigem Stehen bringt man das Aufschließkölbchen auf die Flamme und kocht — anfangs vorsichtig, um ein Überschäumen zu verhüten —, bis der Inhalt klar und farblos geworden ist; hierauf läßt man erkalten, spült mit Wasser in einen Destillationskolben und destilliert das gebildete Ammoniak wie gewöhnlich ab; da zum Aufschließen 30 ccm Phenolschwefelsäure verwandt wurden, muß man bei der Destillation 110 ccm Natronlauge zusetzen.

Sind die zu untersuchenden Substanzen feucht, so mischt resp. zerreibt man dieselben vor dem Zusatz der Phenolschwefelsäure mit etwas stickstofffreiem Gips oder man verfährt nach den Angaben Stutzers, d. h. man fügt zu der zu untersuchenden Substanz in dem Auf-

[1]) Die Phenolschwefelsäure enthält in 1 Liter konzentrierter Schwefelsäure 200 g Phosphorsäureanhydrid und 40 g Phenol; man stellt sie am vorteilhaftesten in der Weise her, daß man die angegebene Menge Phosphorsäureanhydrid in einem Teile der reinen Schwefelsäure löst, ebenso die verlangte Menge Phenol in dem anderen Teile und erst nach dem Erkalten beide Lösungen zusammengießt.

schließkölbchen 20—25 ccm Wasser, schüttelt um und stellt das Kölbchen in einen auf 100—110° erwärmten Trockenschrank, bis alles Wasser verdunstet ist. Nach dem Erkalten fügt man unter Kühlen 30 ccm Phenolschwefelsäure zu, ferner nach $^1/_2$—1-stündigem Stehen 2—3 g Zinkstaub und 1 Tropfen Quecksilber und behandelt die Bestimmung weiter, wie oben angegeben.

Auch bei der Untersuchung von Kali- und Natronsalpeter nach dieser Methode verfährt man am besten auf diese Weise, wendet jedoch nur 0,5 g Substanz an. Um eine bessere Durchschnittsprobe zu erhalten, löst man 10 g Salpeter in 500 ccm Wasser, bringt 25 ccm dieser Lösung in das Aufschließkölbchen und dampft bei 100—110° ein.

β) ***Das Förstersche Verfahren*** (Chem.-Ztg. 1889, 13, 229). Da Förster bei einer großen Reihe von Versuchen, welche er nach dem Vorgang anderer mit Phenolschwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von reduzierenden Substanzen, angestellt hatte, stets Verluste von 0,3—0,5% Stickstoff erlitt, die sich nicht anders erklären ließen als dadurch, daß kleine Mengen von Salpetersäure, welche der Einwirkung der Phenolsulfonsäuren entgingen, bei dem darauf folgenden Erhitzen sich verflüchtigten, so suchte er diese Verluste durch Zusatz von Natriumthiosulfat zu vermeiden.

Vom Salpeter, der fein zerrieben werden muß, bringt man 0,5 g, von salpeterhaltigen Mischdüngern 1 g in einen gewöhnlichen Aufschließkolben, oder man löst eine größere Menge Substanz in Wasser und verdampft eine etwa 0,5 g Salpeter entsprechende Menge in dem Aufschließkolben zur Trockne, setzt dann 15 ccm einer am besten 6-proz. Phenolsulfonsäure zu und, nachdem der Salpeter durch Schütteln hierin vollkommen gelöst ist, 1—2 g Natriumthiosulfat, sowie nach Zersetzung desselben noch 10 ccm reine Schwefelsäure und ca. 1 g Quecksilber. Hierauf kocht man wie gewöhnlich, bis die Flüssigkeit farblos ist, und destilliert das Ammoniak in oben angegebener Weise ab.

Das Natriumthiosulfat darf nicht vor der Phenolsulfonsäure zugegeben werden, weil durch die dann sehr lebhafte Reaktion beträchtliche Verluste an Stickstoff entstehen. Ein Gehalt der Phenolsulfonsäure von mehr als 7 und weniger als 4 Proz. Phenol beeinträchtigt die Resultate. Eine Kühlung wie bei dem Jodlbaurschen Verfahren ist weder bei der Lösung des Nitrates in der Phenolsulfonsäure noch bei dem Zusatz des Natriumthiosulfats erforderlich.

Die Oxydation der organischen Körper ist meist schon nach $1^1/_2$ Stunde beendigt.

Dieses Verfahren liefert sichere Resultate und ist bequemer und daher empfehlenswerter als die umständliche und zeitraubende Jodlbaursche Methode, umsomehr, da diese nur bei genauester und peinlichster Ausführung richtige Zahlen gibt; bei dem letzteren Verfahren

bildet sich auch kein schwer lösliches Sulfat, wodurch bei der nachherigen Destillation das Stoßen vermieden wird.

γ) ***G. P. Veitsch*** (Journ. Americ. Chem. Soc. 21, 1094—95, 1899) empfiehlt folgende ***Modifikation der Gunningschen Methode***: Zu dem im Destillationskolben befindlichen Nitrat setzt man 35—40 ccm Schwefelsäure, die pro Liter 34 g Salizylsäure enthält, läßt das Gemisch bis zur Lösung des Nitrates bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gibt dann 6—7 g fein geriebenes Kaliumsulfat hinzu und erhitzt 15 Minuten über niedriger, dann über voller Flamme, bis die Mischung klar geworden ist. Nach dem Erkalten destilliert man wie gewöhnlich ab.

B. Ammoniakstickstoff.

Der in Form von Ammoniak vorhandene Stickstoff der Ammoniumsalze des Handels und der ammoniakalischen Düngemittel wird durch Destillation mit frisch gebrannter, möglichst kohlensäurefreier Magnesia[1] (ca. 3 g auf 1 g Ammoniak) bestimmt. Enthält die zu untersuchende Substanz neben dem Ammoniakstickstoff keine leicht zersetzbaren organischen Stickstoffverbindungen, so kann die Destillation auch mit Natronlauge vorgenommen werden.

Man löst 20 g der zu untersuchenden Substanz in einem Liter Wasser, pipettiert von dieser Lösung 25 ccm = $^1/_2$ g Substanz in den Destillationskolben des Kjeldahlschen Apparates, verdünnt mit ca. 150 ccm Wasser und gibt ca. 3 g Magnesia usta zu. Hierauf verbindet man den Kolben schnell mit dem Destillationsrohr, schüttelt um und destilliert ca. 100 ccm ab; das übergehende Ammoniak wird wie gewöhnlich in titrierter Schwefelsäure aufgefangen und die überschüssige Säure dann mit Natronlauge zurücktitriert.

Der Ammoniakstickstoff kann auch mittels des Knopschen Azotometers volumetrisch bestimmt werden; die Resultate sind bei guter Ausführung sehr zuverlässig. (Siehe Bd. I S. 144 ds. Werkes und den Abschnitt: „Leuchtgas und Ammoniak“ in Bd. II.)

C. Salpeterstickstoff[2]).

Die alten Methoden zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs durch Glühen mit Kieselsäure etc., sowie durch Reduktion mit Zinkeisenspiralen sind wohl nirgends mehr im Gebrauch, da sie durch folgende Methoden verdrängt worden sind:

[1]) Verwendet man zum Zurücktitrieren der Schwefelsäure Natronlauge und Kongorot oder Methylorange als Indikator, so werden die Resultate von dem Kohlensäuregehalte der Magnesia usta nicht beeinflußt.

[2]) Vgl. Bd. I, S. 309 ff.

a) Die Schlösing-Grandeau-Wagnersche[1] **Methode**[2]. In ein Kochfläschchen von 250—300 ccm Inhalt, welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen geschlossen ist, reicht ein 15 ccm fassendes Trichterrohr mit Glashahn. Das untere, eng zugeschnittene Ende dieses Rohres reicht in den Bauch des Kochfläschchens, nicht bis in die Flüssigkeit. Durch die zweite Öffnung des Stopfens geht ein Gasleitungsrohr, geeignet gelegen bis in eine mit ausgekochtem Wasser versehene Glaswanne. Ein Gestell hält über der Wanne die Meßröhre, welche zweckmäßig oben mit Glashahn versehen und von oben nach unten in 1/10 ccm geteilt ist.

In das Kochfläschchen bringt man 40 ccm einer Eisenchlorürlösung, welche ca. 200 g Eisen im Liter enthält, und ebensoviel 20-proz. Salzsäure. Darauf gibt man einige ccm Salzsäure in die Trichterröhre, öffnet den Glashahn, um durch die abfließende Säure die in dem Glasröhrchen befindliche atmosphärische Luft zu verdrängen, schließt den Hahn wieder, bevor der letzte Rest der Salzsäure aus dem Trichter abgeflossen ist, und bringt den Inhalt des Kochfläschchens zum Sieden. Sobald alle atmosphärische Luft aus dem Kölbchen verdrängt ist, bringt man eine mit Wasser gefüllte, 100 ccm fassende Meßröhre über das Gasleitungsrohr, gießt darauf 10 ccm einer „Normalsalpeterlösung", welche im Liter genau 33 g reines, salpetersaures Natron enthält, in die Trichterröhre und stellt den Glashahn so, daß die Normallösung langsam in die stets im Sieden zu haltende Eisenlösung tropft. Ist die Normallösung bis auf einen kleinen Rest heruntergetropft, so wird die Trichterröhre zweimal nacheinander mit 20-proz. Salzsäure nachgespült, welche man in gleicher Weise tropfenweise in die siedende Eisenlösung fließen läßt. Wenn kein Stickoxyd mehr entwickelt wird, so ist die Operation beendet. Die Meßröhre wird nun zur Seite gestellt, durch eine neue ersetzt und, ohne daß die Eisenchlorürlösung inzwischen aus dem Kochen gekommeu ist, in das Trichterrohr 10 ccm der zu bestimmenden salpetersäurehaltigen Lösung (Salpeter oder salpeterhaltige Mischdünger) gegossen, welche so konzentriert sein muß, daß 50—90 ccm Stickoxydgas entwickelt werden. Ist die Entwickelung zu Ende, was man leicht an der vollständigen Verdichtung der in die Gasleitungsröhre eintretenden Dämpfe erkennt, auch die Trichterröhre wieder zweimal mit Salzsäure nachgespült, so kann man in gleicher Weise noch 6—7 weitere Bestimmungen folgen lassen, ohne die Eisenlösung zu erneuern; zum Schluß führt man noch eine Kontrollbestimmung mit 10 ccm Normal-Salpeterlösung aus. Hierauf öffnet man den Glashahn ganz, um Luft in das

[1]) Chem.-Ztg. 1884, 8, 37.
[2]) Vgl. Bd. I, S. 318 und II, S. 488.

Kochfläschchen eintreten zu lassen, entfernt dann die Flamme und be-
schickt den Apparat mit neuer Eisenlösung für weitere Bestimmungen.

Die mit Stickoxyd gefüllten Meßröhren hat man inzwischen mit untergehaltenem Schälchen, das mit Wasser gefüllt ist, in einen hohen Glaszylinder gebracht, welcher mit Wasser von beliebiger Temperat gefüllt ist; die Röhren werden durch Messingklammern, die sich auf de Rand des Zylinders legen, festgehalten. Der Zylinder ist mit eine Tubus und Abflußröhrchen versehen, welches zur Ausgleichung des bei Erhitzen der Meßröhren sich erhöhenden Wasserniveaus dient. Hab die in dem Kühlzylinder angesammelten Meßröhren dieselbe Temperat angenommen, so liest man die Volumina an Stickoxydgas bei Gleich stellung des äußeren und inneren Wasserniveaus ab, worauf dann d Berechnung, ohne daß neue Temperatur- oder Luftdruckmessung nöt ist, sehr leicht vorgenommen werden kann.

Diese Methode ist sehr einfach und empfiehlt sich besonders fü solche Fälle, wo man zahlreiche Salpeterbestimmungen hintereinande auszuführen hat; sie erfordert allerdings einiges Geschick des Analytiker

Berechnung: Hat man Chilisalpeter untersucht, von diesem 33 auf 1 Liter abgewogen und von der Lösung 10 ccm zur Bestimmu verwandt, so kann man mit Hilfe der Grandeauschen Tabelle au dem erhaltenen Stickoxydvolumen direkt den prozentischen Stickstof gehalt des Salpeters ablesen; hat man diese Tabellen nicht zur Han so berechnet man den Gehalt in folgender Weise: Haben z. B. 10 ccm der Normalsalpeterlösung 90,0 ccm Stickoxydgas geliefert und 10 ccm des zu untersuchenden Salpeters 86,1 ccm, so enthält der letztere $\frac{86,1 \times 100}{90,0} =$ 95,67 Proz. salpetersaures Natron oder $\frac{95,67 \times 14}{85} = 15,76$ Proz. Stickstoff.

Von salpeterhaltigen Düngermischungen löst man ebenfalls 33 g in 1 Liter Wasser und verwendet 10, 20, resp. 30 ccm des Filtrates zur Bestimmung, so daß mindestens 50 ccm Stickoxydgas gewonnen werden.

β) Die Ulschsche Methode[1]. Diese gründet sich darauf, daß durch Erwärmen einer Nitratlösung mit verdünnter Schwefelsäure und sehr fein verteiltem, im Wasserstoffstrome reduziertem Eisen die Salpetersäure außerordentlich schnell und vollständig zu Ammoniak reduziert und als solches bestimmt werden kann.

In einen $^1/_2$ Liter fassenden Rundkolben mit flachem Boden bringt man 25 ccm der wässrigen Nitratlösung, welche höchstens 0,5 g Kaliumnitrat oder die äquivalente Menge eines anderen salpetersauren Salzes enthält — bei Chilisalpeter 8 g : 500, davon 25 ccm —, dann 10 ccm

[1]) Chem. Centralbl. 1890, 2, 925. Vgl. die ausführliche Beschreibung Bd. I, S. 311.

verdünnte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,35 (erhalten durch Mischen von ungefähr 2 Vol. Wasser mit 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure) und endlich 5 g des käuflichen „Ferrum hydrogenio reductum". Um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, verschließt man den Kolben mit einem kleinen, birnenförmigen Glasgefäß — ähnlich wie die Kreuslerschen Glasstopfen — von etwa 25 ccm Inhalt und füllt dieses mit kaltem Wasser, sodaß dasselbe zugleich als Rückflußkühler dient.

Durch vorsichtiges Erwärmen mit sehr kleiner Flamme unterhält man eine lebhafte, doch nicht zu stürmische Gasentwicklung und steigert die Hitze in dem Maße, als die Reaktion schwächer wird, sodaß nach etwa 4 Minuten, vom Beginn des Erwärmens an gerechnet, die Flüssigkeit unter noch andauernder Gasentwicklung zu sieden beginnt, was an dem Abtropfen des kondensierten Wassers an der Spitze des aufgesetzten kleinen Rückflußkühlers leicht zu erkennen ist. Nachdem man etwa eine halbe Minute im schwachen Sieden erhalten hat, ist die Reduktion vollständig beendet. Diese erfordert somit kaum 5 Minuten Zeit.

Man verdünnt nun den Kolbeninhalt mit 50 ccm Wasser, übersättigt mit 20 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,25, destilliert das Ammoniak wie gewöhnlich ab und fängt es in titrierter Schwefelsäure auf. Ein Zusatz von Zink vor der Destillation ist ganz überflüssig, ebenso sind die oben angegebenen Vorrichtungen zum Zurückhalten der zerstäubten alkalischen Flüssigkeit unnötig. Da das gesamte Flüssigkeitsvolumen sehr gering ist, so wird das ganze Ammoniak durch etwa 5—7 Minuten dauerndes lebhaftes Kochen ausgetrieben.

Diese Methode empfiehlt sich der Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung wegen sehr und namentlich zu einzelnen Bestimmungen mehr als die vorher beschriebenen; man kann nach derselben eine Salpetersäurebestimmung, ausschließlich der Vorbereitung der Substanz und der Titration des Ammoniaks, in 15—20 Minuten ausführen.

γ) Die von König angegebene Methode. (Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, S. 139.) 5 g Salpeter werden in 1 Liter Wasser gelöst und hiervon 100 ccm = 0,5 g Salpeter oder eine 0,5 g Salpeter entsprechende Menge Salpetersäure in anderen Düngemitteln in einen ca. 500—600 ccm fassenden Kolben gebracht, dazu 18—20 g salpetersäurefreies Kaliumhydroxyd (eine Stange), 75 ccm Spiritus und je 8—10 g Zink- und Eisenstaub, sowie einige Körnchen gereinigte Tierkohle, welche das Schäumen verhütet, gegeben. Der Kolben wird alsdann mit einer Peligotschen, etwa 200 ccm fassenden U-förmigen Kugelröhre, welche 10 ccm Normalschwefelsäure enthält und in einer mit kaltem Wasser gefüllten Wanne hängt, verbunden. Um ein Überspritzen von Kalilauge zu verhüten, wendet man ein mit einer Kugel versehenes Verbindungsrohr an, welches in der Kugel umgebogen ist.

Man läßt einige (etwa 3—4) Stunden stehen, bis die erste heftige Wasserstoffentwicklung vorüber ist, und destilliert dann mit einer ganz kleinen Flamme, so daß die Destillation ungefähr 2 Stunden dauert. Diese ist beendet, wenn aller Spiritus überdestilliert ist und deutlich Wasserdämpfe übergehen, welche sich als Tropfen in der Destillationsröhre ansetzen und den Hals der Vorlage heiß machen.

Um richtige Resultate zu erhalten, ist es notwendig, diese Vorschrift ganz genau zu befolgen.

Wesentlich schneller ausführbar als dieses Verfahren ist die von mir beschriebene, von E. Raab angegebene

δ) Zink-Eisenmethode (Landw. Versuchsst. 1892, Bd. 41, 370), welche sich wie die Königsche auf folgendes Prinzip gründet: Wird ein salpetersaures Salz in einer alkalischen Flüssigkeit erhitzt, in welcher Wasserstoff im Status nascendi in genügender Menge auftritt, so gelingt es, alle Salpetersäure in Ammoniak überzuführen, so daß man aus dessen Menge die der Salpetersäure mit Genauigkeit berechnen kann. Nach verschiedenen Voruntersuchungen wurde folgendes Verfahren festgestellt: 10 g Salpeter oder salpeterhaltiger Mischdünger werden in 500 ccm Wasser gelöst; von dieser Lösung werden 25 ccm (bei Mischdüngern 50 ccm) entsprechend 0,5 (bezw. 1 g) Substanz in dem ca. 500 ccm fassenden Destillationskolben des Kjeldahlschen Apparates mit ca. 120 ccm Wasser, ca. 5 g stickstofffreiem Zinkstaub, ca. 5 g Eisenpulver (Ferrum hydrogenio reductum) und 80 ccm Natronlauge von 32° Bé. versetzt und hierauf die Verbindung am Destillationsapparat hergestellt, nachdem vorher 20 ccm titrierte Schwefelsäure vorgelegt worden sind. Nach 1—2-stündigem Stehen und mehrmaligem Umschwenken des Kolbens destilliert man ca. 100 ccm ab und titriert in bekannter Weise zurück.

Beim Destillieren darf man anfangs nur mit kleiner Flamme erhitzen, damit eine zu heftige Wasserstoffentwicklung, wodurch Natronlauge mit übergerissen werden könnte, vermieden wird. Bei Anwendung der Kjeldahlschen Vorstöße (siehe S. 382) ist übrigens ein Übergehen von Natronlauge so leicht nicht zu befürchten.

Die Methode liefert sowohl bei reinem Salpeter, als auch bei den Mischdüngern der verschiedensten Art gleich gute Resultate und empfiehlt sich ihrer Einfachheit und Billigkeit wegen für alle Laboratorien, in denen vielfach Bestimmungen des Salpeterstickstoffs in Salpetern und Salpetermischungen verlangt werden.

Th. T. Schmitt (Chem.-Ztg. 1890, 14, I, 410) bringt in einen 750 ccm fassenden Erlenmeyerkolben 40 ccm Eisessig und 15 g eines Gemisches aus gleichen Teilen Zinkstaub und Eisenpulver, läßt unter Umschütteln 50 ccm Nitratlösung, entsprechend 0,5 g Substanz zufließen

und schüttelt kräftig um. Die sofort beginnende starke Wasserstoffentwicklung hält ca. 15 Minuten an; nach dieser Zeit wird nochmals die gleiche Menge des Metallgemisches zugegeben und umgeschüttelt. Tritt ein breiiges Erstarren der ganzen Masse ein, so gibt man ca. 30 ccm Wasser zu. Nach 30—40 Minuten ist die Reduktion beendet und das Ammoniak kann unter Zusatz von Natronlauge abdestilliert werden.

Stutzer (Chem. Centralbl. 1891, S. 192) bewirkt die Überführung der Salpetersäure in Ammoniak mittels Aluminiumblech in alkalischer Lösung. Die Reduktion dauert ca. 12 Stunden.

Devarda (Landw. Versuchsst. 1893, **42**, 130) gibt ein Verfahren an, welches im Prinzip darauf beruht, daß die Salpetersäure in verdünnter Kalilauge mit Hilfe von Aluminium und Zinkpulver in Ammoniak übergeführt wird. 0,5 g Substanz werden in einem Kolben mit ca. 60 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol und 50 ccm Kalilauge vom spez. Gew. 1,3 sowie 2—2,5 g einer Legierung versetzt, die aus 45 Teilen Aluminium, 50 Teilen Kupfer und 5 Teilen Zink besteht. Nachdem der Kolben mit dem Destillierapparat verbunden ist, erwärmt man gelinde und überläßt das Ganze sich selbst; nach einer halben Stunde ist die Reaktion im wesentlichen beendet und die Destillation des Ammoniaks kann beginnen.

Bei Gegenwart von stickstoffhaltigen organischen Substanzen läßt sich diese Methode nicht verwenden.

Auf die von W. Ackermann (Chem.-Ztg. 1898, 21, 690) und Bohlig (Zsch. anal. Chem. 37, 498) beschriebenen Methoden kann hier nur verwiesen werden.

ε) Endlich kann die Salpetersäure auch mit dem ***Nitrometer*** bestimmt werden, welche Methode bereits Bd. I, S. 150 u. 316 ausführlich beschrieben ist.

2. Die Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure tritt uns in den künstlichen Düngemitteln in vier verschiedenen Formen entgegen, so zwar, daß in dem einen Düngemittel nur eine Form, in anderen zwei, und in manchen Fällen sogar drei Formen der Phosphorsäure zu bestimmen sind.

Früher nahm man an, daß die Phosphorsäure als dreibasische Säure von der Zusammensetzung H_3PO_4 nur drei Reihen von Salzen bilde:

$CaH_4(PO_4)_2$ einbasisch phosphorsauren Kalk,
$Ca_2H_2(PO_4)_2$ zweibasisch phosphorsauren Kalk,
$Ca_3(PO_4)_2$ dreibasisch phosphorsauren Kalk.

Hilgenstock und Stutzer (Repert. f. anal. Chem., 6, 425) haben gefunden, daß die Phosphorsäure in dem Thomasmehl in Form von vierbasisch phosphorsaurem Kalk ($Ca_3(PO_4)_2CaO$) vorhanden ist.

Der einbasisch phosphorsaure Kalk ist in Wasser löslich; seine Phosphorsäure wird in den Düngemitteln als wasserlösliche Phosphorsäure bezeichnet und bestimmt.

Die zweibasisch phosphorsauren Salze können in den Düngemitteln, wenn nicht schon ursprünglich vorhanden, durch Wechselwirkung von Eisen- und Tonerdeverbindungen auf einbasisch phosphorsauren Kalk entstehen. Dieser Prozeß wird als das „Zurückgehen“ der Phosphorsäure bezeichnet; man bestimmt bei der Analyse also den zweibasisch phosphorsauren Kalk resp. die zurückgegangene Phosphorsäure. Der zweibasisch phosphorsaure Kalk ist unlöslich in Wasser, dagegen löst er sich in zitronensaurem Ammoniak.

Die dreibasische Phosphorsäure bildet mit Kalk, Tonerde und Eisenoxyd unlösliche Verbindungen. Diese kommen in den natürlichen Phosphaten (Phosphorit, Apatit, Knochenmehl etc.) vor und werden durch starke Säuren in Lösung gebracht.

Den vierbasisch phosphorsauren Kalk treffen wir nur im Thomasmehl, und diese eigentümliche Verbindungsform bedingt die schnelle Wirkung der Thomasmehle. Verdünnte Citratammonlösung, sowie verdünnte Zitronensäure lösen fast die ganze Menge der Phosphorsäure des vierbasischen Kalkphosphates ebenso leicht, wie gefälltes Dicalciumphosphat. Man konnte sich erst nicht erklären, weshalb die Phosphorsäure der Thomasschlacke, die man als dreibasisch phosphorsauren Kalk wähnte, erheblich wirksamer war als die Phosphorsäure der Phosphorite etc., und hat diese abweichende Eigenschaft nun dadurch ihre Erklärung gefunden, daß die Phosphorsäure der Thomasmehle in einem bisher für unglaublich gehaltenen Zustande an Kalk gebunden ist.

Der Wert der aufgeschlossenen Phosphate wird im allgemeinen nach dem Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure bestimmt: bei anderen Düngemitteln, wie bei präzipitiertem, phosphorsaurem Kalk, ist der zweibasisch phosphorsaure Kalk, der citratlösliche Kalk, wertbestimmend, bei wieder anderen, wie Phosphoritmehl etc., der dreibasisch phosphorsaure Kalk, beim Thomasmehl der vierbasisch phosphorsaure Kalk — zitronensäurelösliche Phosphorsäure — und endlich enthalten die Superphosphate bei Gegenwart von Eisen und Tonerde und nicht ganz vollständiger Aufschließung, sowie andere unvollkommen aufgeschlossene Düngemittel wasserlösliche, citratlösliche und unlösliche Phosphorsäure.

Es ist daher notwendig, für die Bestimmung der verschiedenen Arten von Phosphorsäure besondere analytische Methoden festzustellen.

a) Maßanalytische Bestimmung der unlöslichen bezw. Gesamtphosphorsäure.

Die maßanalytische Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure ist veraltet und überhaupt keine Methode von absoluter Genauigkeit: sie liefert aber in allen Fällen, wo Phosphate mit sehr geringem Eisenoxyd- und Tonerdegehalt untersucht werden sollen, für die Fabrikpraxis vielfach genügend genaue Resultate und wird daher für Betriebsanalysen, wo man die Resultate schnell haben muß, noch hier und da angewandt.

5 g der zu untersuchenden Substanz werden in einer Platinschale vollständig eingeäschert und in mäßig konzentrierter Salzsäure gelöst; darauf wird die Lösung in einen 250 ccm fassenden Kolben gespült und bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm dieser Lösung versetzt man in einem Erlenmeyerkolben mit Ammoniak in geringem Überschuß und löst den entstandenen Niederschlag wieder durch Zusatz von Essigsäure. Hierauf setzt man noch 10 ccm essigsaures Ammon (100 g Ammon. acetic. puriss. und 100 g Acet. konz. auf 1 Liter) zu und verfährt dann weiter wie bei

b) der maßanalytischen Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure.

Die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten etc. ist nur bei solchen Präparaten zulässig, welche nicht mehr als 1 Proz. Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd und Tonerde enthalten.

Bei Düngemitteln, deren Phosphorsäuregehalt nicht erheblich mehr als 20 Proz. beträgt, versetzt man 200 ccm der wäßrigen Lösung (20 g : 1000 ccm Wasser) mit 50 ccm essigsaurer Ammoniaklösung (s. oben), um event. das phosphorsaure Eisen und die phosphorsaure Tonerde abzuscheiden. Nach zweistündigem Stehenlassen filtriert man event. den Niederschlag ab, wäscht dreimal mit heißem Wasser aus, glüht, wägt und setzt die Hälfte seines Gewichtes als Phosphorsäure (P_2O_5) in Rechnung. Bei Phosphaten mit erheblich mehr als 20 Proz. wasserlöslicher Phosphorsäure versetzt man 100 ccm des Filtrates nach dem Verdünnen mit 100 ccm destilliertem Wasser mit 50 ccm essigsaurem Ammoniak und verfährt dann wie oben.

Zur Ausführung der Titration bringt man 50 ccm der event. vom Niederschlage von phosphorsaurem Eisen abfiltrierten, durch das Waschwasser des letzteren natürlich nicht verdünnten Lösung des zu untersuchenden Phosphates in einen Erlenmeyerkolben; diese 50 ccm enthalten dann 40 ccm Originallösung und 10 ccm Lösung von essigsaurem

Ammon. Man läßt nun aus einer Bürette so lange titrierte Uranlösung[1]) zufließen, bis ein mit Hilfe eines Glasstabes aus der Flüssigkeit herausgehobener, auf einer weißen Porzellanplatte ausgebreiteter Tropfen beim Einfallenlassen eines Tropfens frisch bereiteter gelber Blutlaugensalzlösung (ca. 0,25 g Blutlaugensalz in 20 ccm Wasser gelöst) einen braunen Ring gibt. Nach dem jedesmaligen Zulassen von Uranlösung ist die Flüssigkeit aufzukochen; durch das Aufkochen wird jedoch stets etwas phosphorsaurer Kalk mit dem Uranniederschlage niedergerissen, weshalb stets eine Vortitration gemacht werden muß. Bei der zweiten Titration versetzt man dann 50 ccm der zu untersuchenden Lösung mit so viel Uranlösung, als beim Vorversuch bis zum Eintreten einer schwachen Reaktion nötig war, kocht auf und prüft mit Blutlaugensalz; falls die Reaktion noch nicht eintritt, läßt man noch 0,2 ccm der Uranlösung zu, kocht auf und prüft abermals mit Blutlaugensalzlösung. Diese Operation wiederholt man so oft, bis die beim Zusatz von Blutlaugensalz erhaltene Färbung genau derjenigen entspricht, bei welcher man den Titer der Uranlösung ursprünglich gestellt hat. Von der Richtigkeit des Resultates muß man sich stets durch mehrere Titrationen überzeugen.

Die Urantitriermethode empfiehlt sich jetzt nur noch bei eisen- und tonerdefreien Phosphaten; ist mehr oder weniger Eisen und Tonerde vorhanden, so bestimmt man die Phosphorsäure fast eben so schnell und sicherer gewichtsanalytisch nach der Citratmethode.

---

[1]) Titrierte Uranlösung. Zur Herstellung der Normalkonzentration (1 ccm = 0,005 g P_2O_5) löst man 1000 g reines salpetersaures Uran in 28 200 ccm Wasser und versetzt zur Abstumpfung der meistens vorhandenen kleinen Mengen von freier Salpetersäure mit 100 g essigsaurem Ammon. Die Lösung läßt man mehrere Tage stehen und filtriert dann klar ab. Die Titerstellung derselben erfolgt entweder gegen die Lösung eines 16 Proz. wasserlösliche Phosphorsäure enthaltenden, vollkommen eisenfreien Superphosphates oder gegen eine Lösung von reinem Tricalciumphosphat. Zur Herstellung der letzteren digeriert man 5,5 g trockenen, dreibasisch phosphorsauren Kalk mit einer verdünnten Schwefelsäure, welche auf obige Menge 2,85—2,9 SO_3 enthält; nach dem Digerieren wird die Masse in Wasser gelöst, zu einem Liter aufgefüllt, vom abgeschiedenen Gips und etwa unaufgeschlossenen phosphorsauren Kalk nach längerem Stehen abfiltriert und in 50 ccm dieser Lösung die Phosphorsäure gewichtsanalytisch nach der Molybdänmethode bestimmt; oder man löst 5,5 g reinen dreibasisch phosphorsauren Kalk in einer eben ausreichenden Menge Salpetersäure, füllt zu einem Liter auf und bestimmt in 50 ccm die Phosphorsäure. Das Mittel von 4—6 absolut sicheren Bestimmungen wird als Titer der Flüssigkeit festgesetzt. Die Lösung muß stets auf Pyrophosphorsäure geprüft werden. Die Uranlösung wird so eingestellt, daß 1 ccm = 0,005 g P_2O_5 entspricht. Die fertige Lösung wird sorgfältig verschlossen und im Dunkeln aufbewahrt. Der Titer muß zeitweilig revidiert werden.

Sigism. Littmann (Chem.-Ztg. 1898, 22, 691) bestimmt die wasserlösliche Phosphorsäure in Superphosphaten durch Titration mit Natronlauge und Methylorange und nach Zusatz von Natriumcitrat und Phenolphtalein.

c) Gewichtsanalytische Bestimmung der unlöslichen bezw. Gesamtphosphorsäure.

α) ***Molybdänmethode.*** Als die zuverlässigste Methode der Bestimmung der Phosphorsäure auf gewichtsanalytischem Wege wurde bisher die Molybdänmethode angesehen, weshalb sie auch bei Schiedsanalysen stets allein anzuwenden war. In den letzten Jahren ist sie jedoch durch die einfachere Citratmethode verdrängt worden, welche nach den Bestimmungen des Verbandes der landw. Versuchsstationen i. D. R. auch bei Schiedsanalysen jetzt allein zulässig ist. Die Molybdänmethode ist von vielen Chemikern bearbeitet worden, so daß verschiedene spezielle Vorschriften dafür empfohlen werden. Da es nicht möglich ist, diese alle besonders hier anzuführen, so sollen im folgenden nur zwei Modifikationen ausführlich beschrieben werden, die vielfach geprüft und leicht ausführbar sind und absolut sichere Resultate liefern.

1. Wagners Methode der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure. 25 resp. 50 ccm kieselsäurefreier Phosphatlösung, in welcher 0,1 bis 0,2 g P_2O_5 enthalten sind, bringt man in ein Becherglas und versetzt mit so viel konzentrierter Ammonnitratlösung und so viel Molybdänlösung, daß die Gesamtflüssigkeit 15 Proz. Ammonnitrat[1]) enthält und auf 0,1 g P_2O_5 nicht unter 50 ccm Molybdänlösung kommen. Den Inhalt des Becherglases erhitzt man nun im Wasserbade auf ca. 80—90° C., stellt nach 10 Minuten etwa 1 Stunde zur Seite, filtriert hierauf und wäscht den Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung[2]) aus, bis die Kalkreaktion verschwunden ist. Das Becherglas wird jetzt unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindraht durchstochen, der Niederschlag mit $2^1/_2$-proz. Ammoniaklösung unter reichlichem Nachwaschen des Filters in das Becherglas gespült, durch Umrühren gelöst und noch so viel $2^1/_2$-proz. Ammoniak zugefügt,

[1]) Durch Zusatz von Ammonnitrat wird an Molybdänlösung gespart; bei Gegenwart von 15 Proz. Ammonnitrat genügt etwa die Hälfte der sonst notwendigen Molybdänmenge zum Ausfällen, auch wird unter den oben angegebenen Verhältnissen eine schnellere und genauere Ausfällung des Molybdänniederschlages erreicht.

[2]) Beim Auswaschen mit angesäuerter Ammonnitratlösung erhält man vollkommen genaue Resultate, denn nach P. Wagners Versuchen lösen 100 ccm Molybdänlösung ebenso wie 100 ccm Ammonnitratlösung weniger als 0,1 mg P_2O_5 auf.

daß das ganze Flüssigkeitsvolumen ca. 75 ccm beträgt. Hierauf setzt man auf 0,1 g P_2O_5 10 ccm Magnesiamischung unter beständigem Umrühren tropfenweise[1]) zu, bedeckt das Becherglas mit einer Glasplatte und läßt 2 Stunden stehen. Den Niederschlag filtriert man dann ab, wäscht ihn mit $2^1/_2$-proz. Ammoniak so lange aus, bis die Chlorreaktion verschwunden ist, und trocknet denselben im Trockenschrank. Der getrocknete Niederschlag wird in einen gewogenen Platintiegel gebracht, ebenso das zusammengeknäulte Filter, dieses bei bedecktem Tiegel verkohlt, der schiefgestellte Tiegel schließlich 10 Minuten in der Flamme eines guten Bunsenbrenners und darauf noch 5 Minuten im Gebläse geglüht; nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen.

Konzentration der Lösungen. 1. Molybdänlösung: 150 g molybdänsaures Ammon werden mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst und in 1 Liter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 gegossen.

2. Konzentrierte Ammonnitratlösung: 750 g Ammonnitrat werden mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst.

3. Verdünnte Ammonnitratlösung zum Auswaschen: 150 g Ammonnitrat und 10 ccm Salpetersäure werden mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst.

4. Magnesiamischung: 55 g krystallisiertes Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium werden in 1 Liter $2^1/_2$-proz. Ammoniak gelöst.

Märcker erwärmt mit Molybdänlösung 3 Stunden bei 50° C.; wäscht den gelben Niederschlag mit verdünnter Molybdänlösung (1:1) aus und löst ihn auf dem Filter in 5-proz. Ammoniak; das Filter wird nicht durchstochen. Schließlich wird mit Salzsäure neutralisiert und mit einer Magnesiamischung gefällt, welche reicher an Ammoniak und Chlorammonium ist. (550 g Chlormagnesium, 1050 g Chlorammonium, 3,5 Liter 24-proz. Ammoniak und 6,5 Liter destilliertes Wasser.)

Fresenius erwärmt mit Molybdänlösung 4—6 Stunden bei 50° C., wäscht mit einer Flüssigkeit aus, welche man durch Vermischen von 100 Teilen Molybdänlösung, 20 Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und 80 Teilen Wasser erhält, löst den gelben Niederschlag in möglichst wäßrigem Ammoniak, neutralisiert annähernd, setzt wieder 6—8 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,925 zu, und nach dem Fällen mit Magnesiamischung noch ca. 20 ccm Ammoniak.

2. Eine sehr empfehlenswerte Ausführung der Molybdänmethode, nach welcher seit Jahren an der Versuchsstation Möckern gearbeitet wird, ist folgende:

---

[1]) Die Magnesiamischung muß unter allen Umständen allmählich resp. tropfenweise zugesetzt werden, auch dann, wenn man die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlages zuvor durch Salzsäurezusatz annähernd neutralisiert hat.

Man versetzt 25, resp. 50 ccm der salpetersauren und kieselsäurefreien Phosphatlösung[1]), welche 0,1 bis höchstens 0,2 g Phosphorsäure enthalten kann, in einem Becherglase oder Erlenmeyerschen Kolben von ca. 300 ccm Inhalt mit so viel Molybdänlösung, daß auf 0,1 g Phosphorsäure ca. 100 ccm Molybdänlösung kommen, und digeriert das Ganze 4—6 Stunden im Wasserbade bei 60° C. Nach dem Erkalten filtriert man eine kleine Probe der überstehenden Flüssigkeit in ein Reagensglas, fügt das doppelte Volumen Molybdänlösung hinzu und kocht auf; entsteht hierbei noch ein gelber Niederschlag, so bringt man die Flüssigkeit quantitativ in das Becherglas resp. Kölbchen zurück, fügt entsprechend mehr Molybdänlösung hinzu und digeriert von neuem einige Zeit. Bleibt das Filtrat beim Erwärmen mit Molybdänlösung klar oder scheidet sich nur ein weißer Niederschlag von Molybdänsäure aus, so filtriert man nach dem Erkalten die gesamte Flüssigkeit, wäscht den gelben Niederschlag mit verdünnter Molybdänlösung (1 : 3) oder verdünnter Ammonnitratlösung[2]) (siehe S. 396) durch wiederholtes Dekantieren (8—9 Mal) so lange aus, bis die Kalkreaktion verschwunden ist, bis also eine Probe des Filtrates mit Ammoniak übersättigt auf Zusatz von oxalsaurem Ammon sich nicht mehr trübt, oder bis 1 ccm des Waschwassers mit 10 ccm absolutem, mit ein wenig Schwefelsäure angesäuertem Alkohol keine Trübung mehr erzeugt. (Die Filtration sowie das Auswaschen des Niederschlages muß natürlich in ammoniakfreier Atmosphäre erfolgen.) Der gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon wird nun in verdünntem (1 : 3), erwärmtem Ammoniak gelöst, die Lösung durch das Filter filtriert und das Becherglas resp. Kölbchen sowie das Filter mit heißem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, quantitativ ausgewaschen. Das Filtrat wird mit so viel konzentrierter Salzsäure versetzt, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich nicht mehr sofort, sondern nur ganz allmählich wieder auflöst. Nach vollständiger Abkühlung der Mischung setzt man tropfenweise unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe — ohne die Wände des Glases zu berühren — so viel Chlormagnesiummischung zu, daß auf 0,1 g P_2O_5 10 ccm von letzterer kommen, fügt noch $^1/_3$ des Volumens konzentriertes Ammoniak hinzu, so daß das Volumen der gesamten Flüssigkeit ca. 110 ccm beträgt, rührt um und läßt 2 Stunden an einem kühlen Orte stehen.

---

[1]) Salzsaure Lösungen müssen zur Trockne eingedampft, mit Salpetersäure aufgenommen und filtriert werden; das Filtrat wird dann mit Molybdänlösnng gefällt.

[2]) Zum Auswaschen des gelben Niederschlages kann auch verdünnte Salpetersäure (1-proz.) oder eine Flüssigkeit benutzt werden, welche aus 100 Teilen Molybdänlösung, 20 Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und 80 Teilen Wasser besteht.

Alsdann filtriert man durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt[1]), bringt den Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia auf das Filter und wäscht mit verdünntem Ammoniak (1 : 3) so lange aus, bis die Chlorreaktion verschwunden ist. Man verascht dann entweder gleich das nasse Filter mit Niederschlag in einem gewogenen Platintiegel oder trocknet erst, bringt dann den Niederschlag in den Tiegel, verascht das getrocknete Filter am Platindraht, fügt die Asche dem Niederschlag hinzu, befeuchtet mit 2—3 Tropfen Salpetersäure und erhitzt den Platintiegel zuerst sehr gelinde, um ein Verspritzen zu verhüten, dann stärker, und endlich 10 Minuten in stärkster Bunsenflamme oder 5 Minuten im Gebläse resp. im Rösslerschen Ofen, bis der Niederschlag[2]) weiß ist. (Vgl. über Angriff der Platintiegel Bd. I S. 413.) Nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen. Das Glühen muß bis zur Gewichtskonstanz wiederholt werden. Multipliziert man die Menge der gefundenen phosphorsauren Magnesia (nach Abzug der Filterasche) mit 0,63757, so erhält man die Menge der in 25 resp. 50 ccm Phosphatlösung enthaltenen Phosphorsäure.

Konzentration der Lösungen. 1. Molybdänlösung: 500 g reine Molybdänsäure werden in einem Gemisch von 1 Liter Wasser und 1 Liter Ammoniak (0,91 spez. Gew.) gelöst und diese Lösung wird allmählich in 8 Liter verdünnte Salpetersäure gegossen, hergestellt aus 2 Litern Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und 6 Litern Wasser.

Magnesiamischung: 550 g krystallisiertes Chlormagnesium und 700 g Chlorammonium werden in Wasser gelöst, mit 3500 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,97 versetzt und zu 10 Litern aufgefüllt.

H. Neubauer (Inauguraldissertation, Rostock 1893) hat nachgewiesen, daß bei starkem und längerem Glühen der pyrophosphorsauren Magnesia Verluste durch Verflüchtigung von Phosphorsäure stattfinden, welche durch den mit Magnesia belegten Deckel des Platintiegels zurückgehalten und in dem Deckelbelag nachgewiesen werden kann: er hat daher vorgeschlagen, bei den Phosphorsäurebestimmungen nach der Molybdänmethode eine entsprechende Korrektion anzubringen. Die vom Verbande der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche ausgeführten gemeinsamen Untersuchungen über die Bestimmung der Phosphorsäure nach den in den verschiedenen Laboratorien bewährten und ausgebildeten Modifikationen der Molybdänmethode haben jedoch den Beweis geliefert, daß es ganz falsch sein

[1]) Den Niederschlag durch einen durchlöcherten, mit Asbestfilter versehenen Goochtiegel zu filtrieren, halte ich nicht für empfehlenswert, da die fein krystallinischen Niederschläge sehr leicht durch das Filter hindurchgehen und die ganze Operation dann wiederholt werden muß.

[2]) Der Niederschlag wird nach beendetem Glühen und Wägen mit neutraler Silberlösung betupft und darf dann keine Gelbfärbung zeigen.

würde, ohne weiteres für jede beliebige Ausführung der Molybdänmethode die Neubauerschen Korrektionszahlen zur Anwendung zu bringen. Diese haben nur bei der genauen Ausübung der Neubauerschen Bestimmung, nämlich für das Ausfällen aus einer $2^1/_2$-proz. Ammoniak enthaltenden Lösung eine Berechtigung, sobald aber, wie solches in den meisten Laboratorien üblich ist, vor dem Ausfällen mit Magnesiamischung genau oder annähernd neutralisiert wird, werden ohne weiteres die richtigen Zahlen erhalten und die Einführung der Neubauerschen Korrektion würde in diesem Falle zu hohe Resultate ergeben (s. Landw. Versuchsst. **45**, 365).

β) Citratmethode. Die Citratmethode ist eine sogenannte Kompensationsmethode, bei welcher jedoch die Bestimmungen nicht nur unter sich, sondern auch mit der Molybdänmethode äußerst scharf übereinstimmen.

Die Phosphorsäure wird direkt durch Magnesiamischung gefällt, indem durch vorherigen Zusatz von zitronensaurem Ammoniak das Mitfallen von Kalk, Eisen und Tonerde etc. verhindert wird; ein Teil der Basen fällt jedoch immer mit, dagegen entzieht sich ein entsprechender Teil der Phosphorsäure der Fällung, so daß ein vollständiger Ausgleich stattfindet und durchaus zuverlässige Resultate gewonnen werden.

Von den wäßrigen Lösungen der Superphosphate versetzt man 50 ccm = 1 g Substanz mit 50 ccm vorschriftsmäßig bereiteter Zitratlösung[1]), von den salz-salpetersauren oder schwefelsauren Lösungen des Knochenmehls, Fischguanos, Thomasmehles etc. 50 ccm = $^1/_2$ g Substanz mit 100 ccm derselben Citratlösung[2]) und darauf in allen Fällen sofort mit 25 ccm Magnesiamischung; um die Fällung zu beschleunigen, schüttelt man $^1/_2$ Stunde in einem Schüttelapparat oder rührt $^1/_2$ Stunde mittels eines Rührwerkes und filtriert. Nach den Angaben von Halenke genügt auch ein zweimaliges Herumfahren an der inneren Wand des Becherglases mit einem mit Gummi überzogenen Glasstabe, um die Phosphorsäure nach 10 Minuten langem Stehen vollständig auszufällen. Die

[1]) Durch den Zusatz von Citratlösung darf sich die Flüssigkeit nicht dauernd trüben, der sich meistens bildende Niederschlag muß beim Umschütteln wieder verschwinden. Sollte dies nicht der Fall sein, so gibt man noch etwas Citratlösung zu, bis der Niederschlag sich löst. Bei Knochenkohlensuperphosphaten erscheinen die Lösungen zuweilen nach dem Zusatz von Citratlösung opalisierend, wodurch jedoch die Resultate nicht beeinträchtigt werden.

Werden die sauren Lösungen der Thomasmehle, Knochenmehle etc. mit Citratlösung versetzt, so findet eine Erwärmung statt, weshalb man erst abkühlen soll, ehe man mit Magnesiamixtur fällt.

[2]) Setzt man die Magnesiamixtur erst lange Zeit nach dem Zugeben der Citratlösung hinzu, so scheidet sich öfter phosphorsaurer Kalk krystallinisch aus.

Filtration wird am schnellsten durch den Goochtiegel von Platin mit durchlöchertem Boden, welcher mit einer feinen Asbestschicht[1]) bedeckt ist, unter Benutzung der Wasserstrahlpumpe ausgeführt und kann sofort nach dem Ausschütteln resp. Ausrühren, oder auch nach längerem Stehen vorgenommen werden.

Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird mittels 5-proz. Ammoniak in den Tiegel gespült und der Niederschlag durch 5—6-maliges Füllen des Tiegels mit 5-proz. Ammoniak ausgewaschen. Der Tiegel wird durch Aufsetzen auf Filtrierpapier von außen trocken gemacht, auf einer erhitzten Eisen- oder Porzellanplatte weiter getrocknet, bis der Niederschlag rissig wird, dann 3—5 Minuten im Rösslerschen Ofen geglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Der Tiegel kann dann sofort zur Aufnahme eines anderen Niederschlages benutzt werden, so daß man hintereinander 30—40 Bestimmungen ausführen kann, ohne das Asbestfilter zu erneuern.

Nach den Beschlüssen des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen i. D. R. 1903 ist die Citratmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure in allen Düngemitteln (Rohphosphate vorläufig ausgeschlossen) und zwar auch bei Schiedsanalysen allein zulässig.

Konzentration der Lösungen. 1. Citratlösung: 1100 g reinste Zitronensäure werden in Wasser gelöst, mit 4000 ccm 24-proz. Ammoniak versetzt und auf 10 000 ccm aufgefüllt.

2. Magnesiamischung: 550 g Chlormagnesium, 1050 g Chlorammonium werden in 6500 ccm Wasser und 3500 ccm 24-proz. Ammoniak gelöst.

γ) ***Andere Methoden.*** E. A. Grete (Berichte d. chem. Ges. 21, 2762) in Zürich empfiehlt die Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration mittelst Molybdänlösung und Leim.

[1]) Der Asbest zu den Filtern wird folgendermaßen bereitet:

Bester, langfaseriger Asbest (von Bender & Martini, Turin) wird auf einer Glasplatte mit einem Messer fein zerschabt, ca. 10 g der zerschabten Masse werden mit konzentrierter Salzsäure 2 Stunden ausgekocht, die Salzsäure durch ein Drahtnetz abgegossen und durch mehrmaliges Abschlämmen mit destilliertem Wasser in einem großen Becherglase die letzten Reste der Salzsäure, sowie die ganz feinen Asbestfäserchen entfernt. Der zurückbleibende Asbest wird dann mit Wasser angeschlämmt, in eine Literflasche gebracht und ist nun zum Gebrauch fertig. Zu einem Filter verwendet man ca. 20 ccm der gut durchgeschüttelten Masse, welche in dem Tiegel mittels einer Saugpumpe mehrere Male mit destilliertem Wasser ausgewaschen und mit einem Glaspistill festgestampft wird, so daß der Asbest auf dem Boden des Tiegels gleichmäßig verteilt ist und namentlich an den Rändern des Tiegels gut anliegt; der Tiegel mit Filter wird dann 10 Minuten im Rösslerschen Ofen geglüht, nach dem Erkalten gewogen und kann nun zum Filtrieren eines Niederschlages benutzt werden.

P. Neumann (Zsch. anal. Chem. 1898, 37, 303) empfiehlt die von Hanamann mitgeteilte Bestimmungsmethode als Phosphormolybdänsäureanhydrid.

R. Striegler (Bull. Soc. Scinte diu Buc. 1898, 7, 172) bestimmt die Phosphorsäure auf refraktometrischem Wege. Nach A. Hebebrandt (Zsch. anal. Chem. 1898, 37, 217) gelingt die volumetrische Phosphorsäurebestimmung durch Titration des vom NH_3 befreiten Magnesiumammoniumphosphates mit Normalsäure und Karminsäure als Indikator.

Alle diese Methoden sind nur wenig oder gar nicht eingeführt, da sie nicht bequemer als die so einfache und zuverlässige Citratmethode sind.

δ) ***Die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphorsäuremolybdänsäureanhydrid.*** Woy (Chem.-Ztg. 1897, **21**, 441 u. 1903, **27**, 279) empfiehlt zur Bestimmung der Phosphorsäure die Verbindung der Phosphorsäure mit der Molybdänsäure zu wägen, welche in salpetersaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumnitrat bei bestimmter Art des Glühens in ein konstant zusammengesetztes, wohl charakterisiertes Anhydrid übergeht und die Formel $24\,MoO_3 \,.\, P_2O_5$ besitzt.

Nötige Reagentien. 1. Ammoniummolybdatlösung: Eine 3-proz. wäßrige Lösung von molybdänsaurem Ammonium. 120 g bestes käufliches Ammoniummolybdat werden mit destilliertem Wasser zu 4 l gelöst, event. filtriert.

2. Ammoniumnitratlösung: 340 g Ammoniumnitrat auf 1 l.

3. Salpetersäure, spez. Gew. 1,153, 25 Proz. NO_3H enthaltend.

4. Waschflüssigkeit, 5 Proz. Ammoniumnitrat und 1 Proz. Salpetersäure. 200 g Ammoniumnitrat und 160 ccm Salpetersäure zu 4 l.

Prinzip der Fällung. 0,1 g P_2O_5 braucht zur Bildung des Anhydrids $24\,Mo_3 \,.\, P_2O_5$, 2,9856 g Ammoniummolybdat = 100 ccm einer 3-proz. Lösung. 1 mg zu fällender Phosphorsäure braucht 1 ccm Lösung, bei 0,5 g Substanz sind für jedes Proz. 5 ccm Molybdatlösung zu nehmen. Ein Überschuß von 20 ccm Lösung über die theoretisch zur Fällung nötige Menge ist reichlich genug. Bei 0,1 g Phosphorsäure ist 1,16 g Salpetersäure nötig, bis 3,56 g Salpetersäure ist eine Dissoziation nicht zu befürchten. Da zur Umsetzung des Ammoniummolybdates, sowie event. zu sekundären Reaktionen etwas Salpetersäure verbraucht wird, werden 10 ccm Salpetersäure genommen, das Quantum kann für besondere Fälle bis auf 20 ccm erhöht werden, da der stets vorhandene Mindestüberschuß von 20 ccm Molybdatlösung = 0,6 g Molybdat eine Dissoziation verhindert und 30 g Salpetersäureüberschuß paralysiert.

Der Gehalt an Ammoniumnitrat ist auf 5 Proz. zu bemessen. Da die gesamte Flüssigkeitsmenge meist annähernd 200 ccm betragen wird, sind 30 ccm der Ammoniumnitratlösung zu nehmen.

Fällung. In einem Becherglase von 400 ccm Inhalt werden zu

der abgemessenen Phosphatlösung 30 ccm Ammoniumnitratlösung und 10 bezw. 20 ccm Salpetersäure, in einer Mensur zusammen abgemessen, hinzugefügt und auf dem Drahtnetz bis zum Blasenwerfen gekocht. Die nötige Molybdänlösung wird ebenfalls bis zum Blasenwerfen erhitzt und tropfenweise durch einen Glastrichter mit eingeschliffenem Hahne in dünnem Strahle unter stetem Umschwenken in die Mitte der heißen Phosphatlösung eingelassen. Das Becherglas wird nach etwa 1 Minute geschwenkt und bei Seite gestellt; nach 10—15 Minuten kann filtriert werden. Zur Filtration sind Gooch-Tiegel aus Porzellan zu benutzen, welche in folgender Weise vorbereitet werden: Der von E. Merck in Darmstadt bezogene, eigens für Gooch-Tiegel präparierte Asbest (s. auch S. 400) wird in einem Erlenmeyerkölbchen durch Schütteln mit Wasser aufs feinste zerteilt und der Gooch-Tiegel hiermit soweit gefüllt, daß beim Ansaugen eine gleichmäßig dünne Filtrierschicht erhalten wird, welche bei der ausgezeichneten Filtrierbarkeit des Phosphormolybdänniederschlages nur sehr dünn zu sein braucht. Nach Einsetzen einer Porzellansiebplatte, wie sie zu den Porzellan-Gooch-Tiegeln geliefert wird, sind 2—3 Tiegel voll Wasser durchzusaugen, worauf die Platte entfernt, der Tiegel über einem Pilzbrenner getrocknet und schließlich kurze Zeit in einem Platintiegel geglüht wird.

Die über dem Phosphormolybdat stehende Flüssigkeit wird durch einen gewogenen Gooch-Tiegel unter Druck dekantiert, darauf der Niederschlag mit ca. 50 ccm heißer Waschflüssigkeit aufgerührt, einige Male tüchtig umgeschwenkt und wieder absitzen lassen; nach etwa fünf Minuten filtriert man wieder ab und löst den Niederschlag in 10 ccm 8-proz. Ammoniak. Darauf setzt man 20 ccm Ammonnitrat, 30 ccm Wasser und 1 ccm Molybdatlösung zu, kocht und fällt mit 20 ccm heißer Salpetersäure nochmals aus. Nach 10 Minuten wird durch den zuerst benutzten Tiegel filtriert, mit Waschflüssigkeit einmal ausgewaschen und zweimal mit Alkohol nachgespült. Der Gooch-Tiegel kommt dann in einen Nickeltiegel von 4,5 cm Höhe und 5 cm oberer Öffnung, auf dessen Boden eine Porzellansiebplatte gelegt ist; man glüht zuerst mit kleiner Flamme, steigert dann die Hitze allmählich, so daß der Tiegel dunkelrotglühend wird. Hierbei vollzieht sich die Umwandlung des ursprünglich gelben Niederschlages in das schwarze Anhydrid in etwa 15 Minuten und ist vollendet, wenn die Oberfläche des Niederschlages nach Durchlaufung verschiedener Färbungen statt glanzlos samtartig gleichmäßig tiefblauschwarz, aber krystallinisch glänzend erscheint. In dieser Form bleibt der Körper auch bei weiterem gemäßigten Glühen völlig konstant. Ob die Erhitzung zu stark war, erkennt man leicht daran, daß die Oberfläche stellenweise heller, weißlich erscheint; der Niederschlag hat die Zusammensetzung $24\,MO_3 \,.\, P_2O_5$ und enthält 3,946 Proz. P_2O_5.

Mengenverhältnisse für die einzelnen Düngemittel.

a) Superphosphate: 25 ccm der wäßrigen Lösung (20 g : 1 l) + 10 ccm Salpetersäure + 30 ccm Ammoniumnitrat werden zum Blasenwerfen erhitzt und durch kochende 100 ccm 3-proz. Molybdänlösung gefällt, einmal durch Dekantation mit 50 ccm Waschflüssigkeit ausgewaschen, in 10 ccm Ammoniak gelöst, nach Zusatz von 20 ccm Ammoniumnitrat, 30 ccm Wasser, 1 ccm Molybdänlösung kochend durch 20 ccm Salpetersäure gefällt. Filtration nach je 15 Minuten.

b) Thomasmehl. 1. Gesamt-Phosphorsäure: 50 ccm der schwefelsauren Lösung (5 g : 500 ccm) werden durch 24-proz. Ammoniak fast neutralisiert, 20 ccm Salpetersäure, 30 ccm Ammoniumnitrat zugefügt, erhitzt und durch kochende 120 ccm 3-proz. Molybdänlösung gefällt etc. 2. Zitronensäurelösliche Phosphorsäure: 50 ccm der Zitronensäurelösung (5 g : 500 ccm) werden mit 30 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,153 [25 Proz.]) und 45 ccm Ammoniumnitrat zum Sieden erhitzt und durch 100 ccm 6-proz. kochende Molybdänlösung gefällt etc.

c) Knochenmehl: 50 ccm der sauren Lösung (5 g : 500 ccm) werden mit 24-proz. Ammoniak fast neutralisiert, mit 30 ccm Ammoniumnitrat und 20 ccm Salpetersäure erhitzt, darauf durch kochende 150 ccm 3-proz. Molybdänlösung gefällt etc.

d) Bestimmung der „citratlöslichen Phosphorsäure" in Superphosphaten etc.

Über die Bestimmung der sogenannten „zurückgegangenen" Phosphorsäure in Superphosphaten, der assimilierbaren oder citratlöslichen Phosphorsäure in Präzipitaten, halb aufgeschlossenen Knochenmehlen etc. liegen eine große Anzahl wertvoller Arbeiten vor, ohne daß es bis heute gelungen wäre, eine durchaus zuverlässige Methode zur Bestimmung dieser Form der Phosphorsäure aufzufinden.

Die Bestimmung dieser Phosphorsäure gründet sich auf ihre Löslichkeit in einer sauren oder neutralen Lösung von zitronensaurem Ammoniak, in welcher Lösung auch die wasserlösliche Phosphorsäure löslich ist und daher mit bestimmt wird. Das Verhältnis zwischen Substanzmenge und Citratlösung, die Dauer der Digestion, sowie die dabei angewendete Temperatur, die Beschaffenheit der Citratlösung, je nach der Art und Weise ihrer Herstellung, das Vorhandensein verschiedener Substanzen (z. B. Gips), der Grad der Zerkleinerung u. s. w. vermögen die Resultate wesentlich zu beeinflussen; einigermaßen übereinstimmende Zahlen können nur erhalten werden, wenn ganz genau nach einem und demselben Verfahren gearbeitet wird.

Von den verschiedenen vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure können hier nur folgende beschrieben werden.

a) ***Die Petermannsche Methode***[1]. Man nimmt von Superphosphaten, die über 20 Proz. Phosphorsäure enthalten, 1 g, von solchen, die 10 bis 20 Proz. Phosphorsäure enthalten, 2 g und von solchen, in denen weniger als 10 Proz. Phosphorsäure enthalten sind, und von den zusammengesetzten Düngemitteln 4 g, zerreibt die Substanz in einer Porzellanreibschale erst trocken, dann mit 20—25 ccm Wasser, dekantiert auf ein Filter und fängt das Filtrat in einem 250 ccm fassenden Kölbchen auf. Man wiederholt diese Operation 3 mal, bringt dann alles auf das Filter und wäscht mit Wasser aus, bis das Filtrat ungefähr 200 ccm beträgt. Sollte das Filtrat trübe sein, so fügt man einen Tropfen Salpetersäure hinzu. Das Filter mit Rückstand bringt man ebenfalls in ein 250 ccm fassendes Kölbchen, fügt 100 ccm zitronensaures Ammoniak[2]) hinzu, läßt 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und schüttelt zuweilen um. Hierauf digeriert man 1 Stunde im Wasserbade bei 40° C., füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf, filtriert, nimmt 50 ccm vom Filtrat und 50 ccm der zuerst erhaltenen wäßrigen Lösung und bestimmt in diesem Gemische nach 10 Minuten langem Kochen mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure die Summe der wasserlöslichen und citratlöslichen Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode.

Von Präzipitaten zerreibt man 1 g in einer Reibschale mit 100 ccm zitronensaurem Ammoniak, spült in einen 250 ccm-Kolben und verfährt wie oben.

Diese Methode ist höchst umständlich und langwierig und liefert keine genaueren Resultate als die frühere abgekürzte Methode.

β) ***Die Wagnersche Methode.*** Wagner hat bereits mehrfach (Chem.-Ztg. 1886, 19, 37 und 1887, 905) vorgeschlagen, die „citratlösliche" oder vielmehr die „wirksame" Phosphorsäure in Superphosphaten etc. in anderer Weise zu bestimmen; er führte zunächst mit ausgewaschenem Phosphoritsuperphosphat, sowie ausgewaschenem Doppelsuperphosphat, ferner mit reinem Knochenaschesuperphosphat, sowie Bicalciumphosphat, Tricalciumphosphat und Phosphoritmehl genaue Versuche mit verschiedenen Kulturpflanzen und verschiedenen Bodenarten während einer Reihe von Jahren aus und stellte so genau den Düngewert der genannten Phosphate im Vergleich zur wasserlöslichen Phosphorsäure fest. Darauf

---

[1]) Veröffentlichungen der Station agronomique de l'Etat de Gembloux.

[2]) 500 g Zitronensäure werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und nach dem Erkalten die Lösung auf ein spez. Gew. von 1,09 gebracht; zum Schlusse fügt man pro 1 Liter Lösung 50 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,92 hinzu. Das spezifische Gewicht der fertigen Lösung ist 1,082—1,083.

versuchte er eine analytische Methode zur Untersuchung der Phosphoritsuperphosphate zu finden, deren Resultate sich möglichst genau decken sollten mit den Ergebnissen der Düngungsversuche, was ihm auch gelang. Diese von ihm empfohlene Methode ist folgende:

5 g Phosphoritsuperphosphat werden mit verdünnter saurer Citratlösung unter Abschlämmen fein gerieben und in eine $^1/_2$-Literflasche gespült. Die Mischung wird mit verdünnter Citratlösung bis zur Marke aufgefüllt, ca. 18 Stunden unter öfterem Umschütteln bei 13—18° C. stehen gelassen und filtriert. Im Filtrate wird die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode oder durch direkte Fällung mit Magnesiamischung bestimmt. Das letztere Verfahren ist folgendes: 100 ccm des Filtrates werden mit 50 ccm eines aus gleichen Volumteilen alkalischer Citratlösung und Magnesiamischung bestehenden Gemenges versetzt. Um die Ausscheidung des Niederschlages zu befördern, wird mit einem Glasstabe, dessen unteres Ende mit einem Gummischlauch überzogen ist, einige Minuten gerührt, wobei man die Wandungen des Becherglases mit dem Gummi reibt. Die Mischung bleibt einige Stunden oder auch über Nacht stehen. Der Niederschlag wird dann in bekannter Weise weiter behandelt. Ist eine schnelle Erledigung der Analyse erwünscht, so läßt sich unter Anwendung eines Rühr- oder Schüttelapparates schon in einer Stunde die Abscheidung des Niederschlages bewirken. Die Darstellung der erforderlichen Lösungen geschieht wie folgt:

1. Konzentrierte saure Citratlösung. 150 g Zitronensäure werden in eine Literflasche gebracht, in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisiert. Der neutralisierten Lösung werden 10 g Zitronensäure zugefügt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

2. Verdünnte saure Citratlösung. 1 Volumen konzentrierte saure Citratlösung wird mit 4 Volumen Wasser vermischt.

3. Alkalische Citratlösung. 200 g Zitronensäure werden in so viel Ammoniakflüssigkeit von 20 Proz. gelöst, daß das Volumen der Flüssigkeit 1 Liter beträgt.

4. 110 g krystallisiertes, reines Magnesiumchlorid und 140 g Ammoniumchlorid werden mit 700 ccm Ammoniakflüssigkeit von 8 Proz. Ammoniak und 1300 ccm Wasser übergossen. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtriert.

Auch zur Wertbemessung der in dem Handel vorkommenden Kalkpräzipitate kann diese Methode verwendet werden; die vom Verf. angeführten Belegzahlen zeigen, daß nach seiner Methode genaue Zahlen erhalten werden und daß durch dieselbe sowohl der landwirtschaftliche Wert der Phosphoritsuperphosphate und der aus Phosphoriten dargestellten Doppelsuperphosphate, als auch der der Präzipitate hinreichend genau festgestellt werden kann.

Ich habe in verschiedenen halb aufgeschlossenen oder präparierten Knochenmehlen (Chem.-Ztg. 1898, 22, 21) und Präzipitaten die „citratlösliche" Phosphorsäure oder „wirksame" Phosphorsäure nach der Wagnerschen Vorschrift bestimmt und gefunden, daß die bei der ersteren gefundenen Zahlen sich fast genau mit denen decken, die man nach der alten Hallenser Vorschrift vom Jahre 1881 erhält, wenn man 2,5 g Substanz 1 Stunde bei 40° C. digeriert. Bei den Präzipitaten erhält man nach der Wagnerschen Methode durchweg höhere Zahlen als nach den verschiedenen Petermannschen Verfahren, doch wird die erstere vorzuziehen sein, da sie wissenschaftlich begründet ist. Es dürfte sich daher empfehlen, die „citratlösliche" oder „wirksame" Phosphorsäure in allen künstlichen Düngemitteln — mit Ausnahme der Thomasmehle — nach der Wagnerschen Methode zu bestimmen, besonders da sich dieselbe auch noch vereinfachen läßt.

Ich habe gefunden, daß man die verdünnte saure Citratlösung gar nicht 18 Stunden — was einzig störend bei dieser Methode ist — auf die betreffenden Düngemittel einwirken zu lassen braucht, sondern daß es genügt, wenn man die Substanz 30 Minuten in einem Rotierapparat mit verdünnter Citratlösung behandelt; infolgedessen lassen sich die Bestimmungen der „citratlöslichen" Phosphorsäure in viel kürzerer Zeit ausführen und die Resultate verschiedener Analytiker werden sicherlich auch besser übereinstimmen.

Die Bestimmung der „citratlöslichen" Phosphorsäure in Superphosphaten, Knochenmehlen, Präzipitaten etc. würde demnach folgendermaßen lauten;

5 g Substanz zerreibt man mit verdünnter saurer Citratlösung (siehe oben) unter Abschlämmen fein, spült in eine Stohmannsche Halbliterflasche und füllt mit verdünnter saurer Citratlösung, welche Zimmertemperatur (ca. 17,5° C.) haben muß, bis zur Marke auf; hierauf verschließt man die Flasche mit einem Kautschukstopfen und bringt 30 Minuten in einen Rotierapparat, der sich 30—40 mal in der Minute um seine Achse dreht. Die Mischung wird dann filtriert[1]) und in 100 ccm des Filtrates — bei Präzipitaten in 50 ccm — die Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode bestimmt.

e) Bestimmung der freien Phosphorsäure.

α) ***Gewichtsanalytische Methode.*** 10 g des bei 105—110° C. getrockneten Superphosphates etc. werden mit wasserfreiem Äther oder

[1]) Da die Filtrate häufig trübe durch die Filter laufen, besonders bei den Präzipitaten, so empfiehlt es sich, zu den Filtern Filtrierpapier von bester Beschaffenheit zu verwenden, wie solches bei der Analyse der Thomasmehle (S. 411 f.) angewandt wird.

Alkohol angerieben und in einen 500 ccm-Kolben gespült, darauf wird mit Äther resp. Alkohol aufgefüllt, $^1/_2$ Stunde geschüttelt und filtriert. In 50 ccm des Filtrates verdunstet man den Äther resp. Alkohol, nimmt mit Wasser auf und bestimmt darin die Phosphorsäure wie gewöhnlich nach der Citratmethode.

Man kann die Substanz mit Äther resp. Alkohol auch im Rückflußkühler extrahieren.

β) Titriermethode. Vom Verein deutscher Dünger-Fabrikanten wird noch folgendes Verfahren angegeben:

Von dem wäßrigen Extrakte der Superphosphate etc. wird ein 1 g Substanz entsprechender Teil in einem Erlenmeyer-Kolben mit Wasser auf ca. 100 ccm verdünnt und mit 2—3 Tropfen einer wäßrigen Lösung von Methylorange (reine Qualität 1 : 1000) versetzt. Man titriert alsdann mit Natronlauge, bis die rote Farbe in gelb übergegangen ist. Bezüglich der Einstellung der Natronlauge ist zu bemerken, daß man zweckmäßig eine Lösung reiner Phosphorsäure von genau ermitteltem Gehalte unter den gleichen Bedingungen wie oben verwendet, d. h. in ungefähr derselben Verdünnung, und die saure Lösung mit der Lauge, nicht umgekehrt, titriert. Der Farbenumschlag tritt ein, sobald das primäre Salz aus der Phosphorsäure nach folgender Gleichung gebildet ist: $H_3PO_4 + NaHO = NaH_2PO_4 + H_2O$.

Empfehlenswert ist ein Übertitrieren der Superphosphatlösung mit Lauge, darauffolgendes Abfiltrieren des Niederschlages und Zurücktitrieren des Alkaliüberschusses mit Säure in einem aliquoten Teile des Filtrates, damit der Farbenumschlag besser zu erkennen ist. Das Übertitrieren bringt allerdings einen Fehler mit sich, darin begründet, daß Natronlauge durch den Niederschlag gebunden wird und zwar umsomehr, je mehr man über den durch Methylorange erkennbaren Punkt hinausgeht. Die zum Ausfällen verbrauchte Natronlauge kommt, wenn man den Niederschlag abfiltriert, nicht zur Rücktitration, man verbraucht demnach zum Zurücktitrieren zu wenig Säure und folgert daraus fälschlich einen zu hohen Gehalt an freier Phosphorsäure. Es ist deshalb nötig, eine Korrektur anzubringen. (Bei gleichem Rohmaterial und gleichem Überschuß ein gleicher Faktor.)

f) Bestimmung der „zitronensäurelöslichen Phosphorsäure" im Thomasmehl.

Durch Düngungsversuche mit Thomasmehlen verschiedenen Ursprungs, welche von verschiedenen Versuchsstationen, namentlich von Prof. Wagner in Darmstadt, ausgeführt wurden, war nachgewiesen worden, daß die alte Grundlage, auf welcher der Handel mit Thomasmehl stattfand, eine unvollkommene war und daß es daher empfehlenswert erschien, das

Thomasmehl nicht mehr ausschließlich nach seinem Gehalte an Gesamtphosphorsäure und Feinmehl zu bewerten, sondern auch den Löslichkeitsgrad zu berücksichtigen. Auf Grund seiner Versuche arbeitete daher Prof. Wagner eine analytische Methode (Behandlung der Thomasmehle mit saurer Ammoncitratlösung) aus, welche geeignet war, die relative Löslichkeit der Thomasmehle und damit ihren relativen Wirkungswert zu ermitteln. Die Methode Wagners wurde durch den Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche eingehend geprüft und darauf beschlossen, vom 1. Juli 1895 ab das Thomasmehl auf Grund seines Gehaltes an „citratlöslicher Phosphorsäure" im Handel zu bewerten und von einer Ermittelung des Gesamtgehaltes an Phosphorsäure sowie des Feinmehlgehaltes abzusehen.

Später hat Wagner festgestellt, daß die Zusammensetzung der im Handel vorkommenden Thomasmehle eine andere geworden war, indem der Gehalt an Kalk und Kieselsäure bezw. der Gehalt an leicht zersetzbarem Kalksilikat vielfach sich vergrößert hat, und daß infolgedessen die Ergebnisse der von ihm vorgeschlagenen Bestimmungsmethode der „citratlöslichen Phosphorsäure" sich nicht mehr deckten mit dem durch Gefäßdüngungsversuche festgestellten relativen Wirkungswerte der Thomasmehle. Er schlug daher vor, anstatt der Ammoniumcitratlösung eine 2-proz. Zitronensäurelösung zum Lösen der Thomasmehlphosphorsäure zu benutzen und die „zitronensäurelösliche Phosphorsäure" im Thomasmehl nach folgender Methode (Bewertung der Thomasmehle nach ihrem Gehalte an löslicher Phosphorsäure) zu bestimmen, weil die nach dieser erhaltenen Resultate eine bessere Übereinstimmung zwischen Löslichkeit und Wirkungswert aufweisen als die bei Verwendung der alten Lösung erhaltenen.

„5 g Thomasmehl bringt man in eine Halbliterflasche, in welche man zuvor 5 ccm Alkohol gegossen hat, und füllt mit verdünnter 2-proz. Zitronensäurelösung, deren Temperatur 17,5° C. beträgt, bis zur Marke auf. Die Flasche wird mit einem Kautschukstopfen verschlossen und ohne Verzug 30 Minuten lang in einen Rotierapparat gebracht, der sich 30 bis 40 mal in der Minute um seine Achse dreht. Die Mischung wird dann sofort filtriert."

Im Filtrat wird die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode oder nach der Citratmethode bestimmt.

a) Die Molybdänmethode ist wie folgt auszuführen: 50 ccm des Filtrates werden in ein Becherglas gebracht und mit 80—100 ccm Molybdänlösung versetzt. Hierauf wird die Mischung durch Einstellen in ein Wasserbad auf etwa 65° C. erwärmt. Das Becherglas wird dann aus dem Wasserbad genommen, zur Seite gestellt und erkalten gelassen. Nach dem Erkalten wird filtriert, der gelbe Niederschlag mit 1-proz.

Salpetersäure sorgfältig ausgewaschen und in ca. 100 ccm ungewärmtem 2-proz. Ammoniak gelöst. Die ammoniakalische Lösung wird unter Eintröpfeln und beständigem Umrühren mit 15 ccm Magnesiamischung versetzt, das Becherglas mit einer Glasscheibe bedeckt und ca. 2 Stunden zur Seite gestellt.

Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird dann, falls nicht der Gooch-Tiegel in Anwendung kommt, auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt gesammelt, mit 2-proz. Ammoniak ausgewaschen, getrocknet, im Bunsenbrenner bis zur vollständigen Veraschung der Filterkohle (30 bis 40 Minuten) und schließlich noch 2 Minuten im Rösslerschen Ofen geglüht, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen.

Es ist Bedingung, daß der gelbe Niederschlag sich in dem ungewärmten 2-proz. Ammoniak schnell und vollkommen klar löse. Wird die Lösung erst nach längerem Stehen klar, so ist wie folgt zu verfahren. Man fällt die ammoniakalische Lösung mit Magnesiamischung, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, setzt das Becherglas unter den Trichter, wäscht das Filter mit ca. 100 ccm halbprozentiger Salzsäure aus und fügt dem Filtrat unter Eintröpfeln und beständigem Umrühren 20 ccm einer Mischung aus 1 Tl. Magnesiamischung und 2 Tln. 20-proz. Ammoniak zu. Die weitere Behandlung ist dann wie oben. (Die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen von Prof. Dr. Paul Wagner etc.)

Müller (Landw. Versuchsst. 1896, 47) hat eine einfachere Modifikation der Molybdänmethode vorgeschlagen, welche darin besteht, daß der gelbe Molybdänniederschlag einmal mit 1-proz. Salpetersäure durch Dekantieren ausgewaschen, möglichst wenig davon auf das Filter gebracht, mit 2-proz. Ammoniak gelöst und 7 mal nachgewaschen wird. Alsdann werden 50 ccm der gewöhnlichen Citratlösung (S. 400) zugefügt, mit 25 ccm Magnesiamischung versetzt, 10 Minuten im Rührapparat mit Glasstab gerührt oder im Schüttelapparat geschüttelt, durch den Gooch-Tiegel filtriert und wie gewöhnlich getrocknet und geglüht.

β) Die Citratmethode. In der zitronensauren Phosphatlösung kann die Phosphorsäure viel schneller und bequemer durch direkte Fällung mit gewöhnlicher Citratlösung und Magnesiamischung bestimmt werden, da die früheren Angaben Wagners, daß die direkte Ausfällung der Phosphorsäure mit Magnesiamischung zu hohe Zahlen liefere, sobald der Kieselsäuregehalt der Lösung eine gewisse Grenze überschreite, sich nicht bestätigten. Ich fand (Chem.-Ztg. 1897, No. 19, No. 78, No. 95), daß man die „zitronensäurelösliche Phosphorsäure" nach der gewöhnlichen Citratmethode richtig bestimmen kann, und zwar ohne jede Modifikation, nur muß man die Fällung in der frisch bereiteten Lösung vornehmen, nach dem Fällen mit Citratlösung und Magnesiamischung sofort

ausschütteln und nach dem Ausschütteln sofort filtrieren. Ich habe daher folgendes einfache Verfahren vorgeschlagen, welches auch von dem Verbande der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche geprüft und als Verbandsmethode angenommen worden ist:

50 ccm der nach Wagners Vorschrift frisch bereiteten zitronensauren Lösung werden mit 50 ccm gewöhnlicher Citratlösung (S. 400) und 25 ccm Magnesiamischung (nach Märcker S. 400) versetzt, hierauf sofort 30 Minuten im Schüttelapparat geschüttelt und möglichst bald durch den Gooch-Tiegel filtriert. Nach dem Auswaschen mit verdünntem Ammoniak (5-proz.) wird der Niederschlag getrocknet und wie gewöhnlich geglüht etc.

Wagner (Chem.-Ztg. 1897, No. 87) hat dann eine Fällung mit citrathaltiger Magnesiamischung (siehe S. 411) vorgeschlagen, worauf der Niederschlag sogleich oder erst nach zwei Stunden abfiltriert werden kann. 50 ccm zitronensaure Phosphatlösung werden mit 50 ccm citrathaltiger Magnesiamischung versetzt und 30 Minuten geschüttelt oder gerührt etc.

Darstellung der Lösungen (nach Wagner). 1. Konzentrierte Zitronensäurelösung (10-proz.). Genau 1 kg chemisch reine, krystallisierte, unverwitterte Zitronensäure wird in Wasser gelöst und die Lösung auf genau 10 l verdünnt. Dieser Lösung werden 5 g Salizylsäure beigefügt.

2. Verdünnte Zitronensäurelösung (2-proz.). Genau 1 Volumteil konzentrierte Zitronensäurelösung (1) wird mit 4 Volumteilen Wasser verdünnt.

3. Molybdänlösung. Die Molybdänlösung kann nach einer der folgenden Vorschriften bereitet werden:

Vorschrift a): 125 g reine Molybdänsäure werden in einen Literkolben gebracht, mit ca. 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Zufügen von ca. 300 ccm 8-proz. Ammoniak gelöst. Die Lösung wird mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und in 1 l Salpetersäure vom spez. Gew. 1,19 gegossen. Die Mischung wird 24 Stunden bei ca. 35° C. stehen gelassen und filtriert.

Vorschrift b): 150 g chemisch reines molybdänsaures Ammonium werden in eine Literflasche gebracht und in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und in 1 l Salpetersäure vom spez. Gew. 1,19 gegossen. Die Mischung wird 24 Stunden bei ca. 35° C. stehen gelassen und filtriert.

4. Magnesiamischung. 110 g krystallisiertes reines Magnesiumchlorid und 140 g Ammoniumchlorid werden mit 700 ccm Ammoniakflüssigkeit (von 8 Proz. NH_3) und 1300 ccm Wasser übergossen. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtriert.

5. Citrathaltige Magnesiamischung. 200 g Zitronensäure werden in 20-proz. Ammoniak gelöst und mit 20-proz. Ammoniak bis zu 1 l aufgefüllt. Diese Lösung wird mit 1 l Magnesiamischung gemischt.

Bemerkungen zu der vorstehenden Methode.

1. Es ist selbstverständlich, daß die Zitronensäurelösung, mit welcher das Thomasmehl behandelt wird, auf das genaueste den vorgeschriebenen Gehalt, also 20 g chemisch reine, krystallisierte, unverwitterte Zitronensäure im Liter aufweisen muß. (Zur Prüfung titriert man 25 ccm mit titrierter Natronlauge und Phenolphtalein.)

2. Die anzuwendende Zitronensäurelösung soll möglichst genau von mittlerer Zimmertemperatur (17,5° C.) sein. Abweichungen von dieser Temperatur bewirken Fehler. Der Rotierapparat muß daher in einem Zimmer von annähernd gleicher Lufttemperatur aufgestellt sein. Größere Abweichungen der Zimmertemperatur sind dadurch unschädlich zu machen, daß man über die Halbliterflaschen Blechhülsen schiebt, die mit Filz ausgekleidet sind.

3. Beim Übergießen der 5 g Thomasmehl mit 500 ccm Zitronensäurelösung bemerkt man mitunter, daß kleine Zusammenballungen des Thomasmehles entstehen, welche der Durchnetzung sich längere Zeit entziehen und am Boden der Flasche festhaften. Wiewohl diese Erscheinung selten auftritt, so ist derselben doch Beachtung zu schenken und, um einem dadurch entstehenden Fehler für jeden Fall sicher zu entgehen, werden in den Halbliterkolben 5 ccm Alkohol gegossen, ehe das Thomasmehl eingebracht wird. Auch ist es ratsam, nach dem Zufügen eines Teiles der Zitronensäure (200—300 ccm) erst einmal umzuschütteln, damit sich am Boden nichts festsetzt.

4. Es hat sich als unstatthaft erwiesen, anstatt des vorgeschriebenen Rotierapparates von Ehrhardt & Metzger in Darmstadt einen Schüttelapparat zu verwenden. Die Schüttelapparate sind nicht überall von gleicher Konstruktion und sie arbeiten nicht überall mit gleicher Stärke, so daß die Ergebnisse der Citratanalyse untereinander differieren.

5. Der Rotierapparat hat in der Minute nicht mehr als 40 und nicht weniger als 30 Umdrehungen zu machen und die Dauer der Operation ist auf genau eine halbe Stunde zu bemessen. Nach Verlauf derselben ist sofort abzufiltrieren, da längeres Stehenbleiben einen Fehler der Analyse nach oben oder unten bewirken kann.

6. Die Filtration muß möglichst beschleunigt werden und man verwendet zweckmäßig ein so großes Faltenfilter, daß sogleich die ganze Flüssigkeitsmenge nach dem Absetzen des ungelöst gebliebenen Rückstandes auf das Filter gebracht werden kann. Kleine und schlecht funktionierende Filter können infolge zu sehr verzögerter Filtration zu

einer Fehlerquelle werden. Filtriert die Flüssigkeit anfangs trübe, so ist sie auf das Filter zurückzugießen, bis ein vollkommen klares Filtrat entsteht. Ein häufiges Zurückgießen und eine hierdurch bedingte längere Dauer des Filtrierens ist unzulässig. Man muß ein Filtrierpapier von bester Beschaffenheit verwenden, sowie solches von Ehrhardt & Metzger in Darmstadt oder von Gerhardt in Bonn für diesen Zweck geliefert wird.

7. Es ist sorgfältig darauf zu achten, daß die zur Herstellung der Molybdänlösung verwendete Molybdänsäure bezw. das molybdänsaure Ammoniak absolut rein sei. Das Ammonium molybdic. purissim pro analysi von E. Merck in Darmstadt hat sich bisher als tadellos erwiesen.

8. Die Molybdänlösung ist vor ihrer Verwendung mittels Dinatriumphosphatlösung auf ihre Reinheit zu prüfen.

9. Die Mischung aus dem zitronensauren Auszug und der Molybdänlösung ist aus dem Wasserbad zu nehmen, wenn sie die vorgeschriebene Temperatur von 65° C. erreicht hat. Dehnt man die Digestionsdauer erheblich aus, so kann eine Verunreinigung des Niederschlags mit Kieselsäure entstehen, besonders dann, wenn der zitronensaure Auszug nicht im frischen Zustande, sondern erst nach 6- oder 12-stündigem Stehen mit Molybdän versetzt wurde.

10. Eine Verunreinigung des Molybdänniederschlages mit Kieselsäure erkennt man an der langsam erfolgenden Auflösung desselben in Ammoniak und dem Entstehen einer nicht vollkommen klaren oder erst langsam sich klärenden Lösung. Ist dies der Fall, so ist — wie oben angegeben — der Magnesianiederschlag nochmals zu fällen.

11. Der zitronensaure Auszug des Thomasmehles verändert sich bei längerem Stehen äußerlich nicht oder nur wenig und hält sich tagelang entweder vollkommen klar oder trübt sich etwas, ohne einen Niederschlag entstehen zu lassen. Trotzdem geht aber eine für die Anwendung der direkten Fällungsmethode bedeutungsvolle Veränderung in ihm vor, die darin besteht, daß die in den Auszug übergegangene Kieselsäure in einen durch Zusatz von Ammoniak bezw. ammoniakalischer Citratlösung fällbaren Zustand übergeht. Die Fällbarkeit der Kieselsäure steigert sich von Stunde zu Stunde. Es ist daher notwendig, den filtrierten Auszug möglichst sofort auszufällen.

Die Fällbarkeit der Kieselsäure wird durch die Wärme erheblich vermehrt; das Ausrühren oder Ausschütteln ist daher in einem kühlen Raume (eventl. im Wasserbad) vorzunehmen.

Naumann (Landw. Versuchsst. 1896, 47, S. 154) hat empfohlen die Phosphorsäure in dem zitronensauren Auszuge in folgender Weise zu bestimmen:

100 ccm des Filtrates der Citratlösung werden im Erlenmeyerkolben mit 30 ccm konzentrierter Salpetersäure auf offener Flamme bis auf ca. 20 ccm Flüssigkeit eingedampft, mit 25 ccm konzentrierter arsenfreier Schwefelsäure zur Abscheidung der Kieselsäure ca. 10 Minuten gekocht und in eine 250 ccm fassende Flasche gespült, filtriert und davon 100 ccm = 0,4 g nach der üblichen Citratmethode ausgefällt. Der Niederschlag wird sehr schön krystallinisch, sodas er sich gut durch den Goochtiegel filtrieren läßt.

Mach und Passon verfahren in ähnlicher Weise:

100 ccm des Filtrates der Thomasmehllösung werden in einen Kjeldahlkolben pipettiert, mit 30 ccm eines Säuregemisches von 20 Raumteilen konzentrierter Salpetersäure und 10 Raumteilen konzentrierter Schwefelsäure (arsenfrei), ferner mit einem Tropfen Quecksilber versetzt und auf dem Drahtnetz über einem Pilzbrenner bis auf 10 ccm eingekocht. Um das Anbacken von Gips zu verhindern, muß man das Kölbchen zuletzt öfter umschütteln. Nachdem man die Flamme gelöscht hat, setzt man 20 ccm einer 10-proz. Kochsalzlösung hinzu, spült in einen 200 ccm fassenden Kolben, füllt bis zur Marke auf, filtriert durch ein Faltenfilter und versetzt 100 ccm des Filtrates = 0,5 g Substanz mit 100 ccm gewöhnlicher Citratlösung (S. 400) und nach dem Erkalten mit 25 ccm Magnesiamischung, schüttelt oder rührt um und filtriert wie sonst durch den Goochtiegel.

Alle diese Methoden sind jetzt verdrängt worden durch die viel schneller ausführbare und ebenso einfache wie zuverlässige direkte Fällungsmethode mit Magnesiamischung nach Böttcher (S. 409), welche nach den Beschlüssen des Verbandes der landw. Versuchsstationen i. D. R. jetzt allein zur Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasmehl zulässig ist.

Es sollen nur Thomasphosphatmehle, nicht aber Knochenmehle oder andere phosphorsäurehaltige Düngemittel nach der obigen von Wagner lediglich für die Untersuchung von Thomasphosphatmehlen ausgearbeiteten, vom Verbande der landwirtschaftlichen Versuchsstationen i. D. R. angenommenen Methode untersucht werden (Landw. Versuchsst. 1898, 50, 191).

3. Die Bestimmung des Kalis[1]).

a) Ausführliche Methode.

In Lösungen von Düngemitteln, welche Schwefelsäure und Phosphorsäure enthalten, müssen zur Bestimmung des Kalis diese Säuren ausgefällt werden; eine Abscheidung der alkalischen Erden ist nicht

[1]) Vgl. Bd. I, S. 525 ff.

erforderlich, weil das Platinchlorid mit Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorbaryum und Chlorstrontium Doppelsalze bildet, von denen nur das Kaliumplatinchlorid in Alkohol unlöslich ist.

Zur Bestimmung des löslichen Kalis werden 10 g der durch 1 mm-Sieb gebrachten Substanz mit 400 ccm Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht, nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. 100 ccm des Filtrates bringt man in einem 500 ccm fassenden Kolben, nachdem man 5—10 ccm Salzsäure und 100 ccm Wasser zugesetzt hat, zum Kochen, setzt zum Ausfällen der Schwefelsäure so viel kalifreies Chlorbaryum zu, als noch auf Zusatz desselben ein Niederschlag entsteht, kocht noch einige Zeit weiter, kühlt dann ab, füllt bis zur Marke auf und filtriert. 250 ccm dieses Filtrates bringt man wiederum in einen 500 ccm fassenden Kolben, erhitzt — versetzt bei viel vorhandener Phosphorsäure mit Eisenchlorid —, macht ammoniakalisch, fügt kohlensaure Ammonlösung im Überschuß zu, läßt erkalten und filtriert nach dem Auffüllen durch ein trocknes Faltenfilter [1]. Von dem Filtrate dampft man 250 ccm, entsprechend 0,5 g Substanz, in einer Platinschale zur Trockne und erhitzt den Rückstand bei aufgelegtem Drahtnetz zuerst gelinde, — um ein Verspritzen zu vermeiden —, sodann stärker über einem Pilzbrenner, zuletzt bis zur schwachen Rotglut, um die Ammonsalze vollständig zu verjagen. Den Rückstand in der Schale nimmt man, nachdem sein Gewicht festgestellt, mit wenig heißem Wasser auf, filtriert durch ein kleines Filter in eine Porzellanschale, wäscht Filter und Platinschale mit heißem Wasser vollständig aus, versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen reiner Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Hierauf setzt man 2—3 ccm Wasser und auf je 1 g Salzrückstand in der Platinschale $3^1/_2$ ccm Platinchloridlösung (1 : 20) zu, dampft auf dem Wasserbade in ammoniakfreier Atmosphäre bis zur Sirupskonsistenz ein, verreibt nach dem Erkalten den Rückstand mit wenig 80-proz. Alkohol, setzt weitere 50—60 ccm Alkohol von gleicher Stärke zu und rührt um. Nach 2—3-stündigem Stehen filtriert man durch ein gewogenes Filter [2], wäscht mit 80-proz. Alkohol aus und trocknet 2—3 Stunden bei 110—120° C.

Wenn man das erhaltene Gewicht des Kaliumplatinchloridniederschlages mit 0,1927 multipliziert, so erhält man die Menge des vorhandenen Kalis (K_2O) in Grammen und kann daraus die Prozentzahl berechnen.

[1]) Die Fällung mit Chlorbaryum und dann mit kohlensaurem Ammoniak kann man auch in einem Kolben vornehmen, man spart dadurch ein nochmaliges Filtrieren.

[2]) Mehr als Papierfilter empfehlen sich Asbestfiltrier-Röhrchen oder durchlöcherte Porzellantiegel — Goochtiegel —, die mit Asbestfilter versehen sind; vgl. Bd. I, S. 31 u. Bd. II, S. 402.

b) Abgekürzte Methode.

In den Staßfurter Kalisalzen, Kainit, Chlorkaliumsalz u. s. w., kann das Kali auch nach der abgekürzten Methode (Fresenius Bd. II, S. 202) bestimmt werden; jedoch werden nach dieser Modifikation nur dann brauchbare Zahlen erhalten, wenn man den auf dem Filter gesammelten Niederschlag mit heißem Wasser löst und das getrocknete Filter zurückwägt, da der Niederschlag von K_2PtCl_6 gewisse Mengen von Verunreinigungen enthält, welche das Ergebnis zu hoch ausfallen lassen. Vorzüglich eignet sich für diesen Zweck ein nach Gooch beschickter Porzellantiegel, in dem man den ersten Niederschlag von Kaliumplatinchlorid sammelt, auswäscht, trocknet und wägt, sodann das Kaliumplatinchlorid durch heißes Wasser auflöst, auswäscht und die Verunreinigungen nach dem Trocknen im Goochtiegel zurückwägt.

250 ccm der wäßrigen Lösung des Kalisalzes (S. 414) werden in einem 500 ccm fassenden Kolben nach Zusatz von 10 ccm Salzsäure mit kalifreier Chlorbaryumlösung unter Vermeidung eines größeren Überschusses[1]) gekocht, nach dem Erkalten aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 50 ccm (= 0,5 g Substanz) in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand in ca. 10—15 ccm Wasser wieder gelöst, sodann mit 10 ccm Platinchlorid (1 : 20) versetzt und bis fast zur Trockne (Sirupskonsistenz) eingedampft. Der erkaltete Rückstand wird mit wenig 80-proz. Alkohol aufgenommen, mit dem Pistill fein zerrieben, mit weiteren ca. 50—60 ccm 80-proz. Alkohols versetzt und 2—3 Stunden stehen gelassen; sodann wird durch den Goochtiegel filtriert, mit 80-proz. Alkohol ausgewaschen und der Rückstand bei 110 bis 120° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach dem Wägen wird das Kaliumplatinchlorid in heißem Wasser gelöst und das Filter zuerst mit heißem Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, wieder getrocknet und der Tiegel mit Filter zurückgewogen.

---

[1]) Ein erheblicher Überschuß an Chlorbaryum ist durchaus zu vermeiden; man gibt zu der siedenden Lösung so viel Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt (1 : 10), bis auf weiteren Zusatz davon nur noch eine schwache Trübung entsteht, kocht dann nochmals auf, läßt klar absetzen und prüft, ob durch Zufügen eines Tropfens Chlorbaryumlösung noch ein Niederschlag entsteht. Ist dies der Fall, so gibt man noch wenig Chlorbaryumlösung zu, kocht auf, läßt absitzen und prüft von neuem; in der abgesetzten klaren Flüssigkeit kann man mit ziemlicher Schärfe erkennen, wann alle Schwefelsäure ausgefällt ist. Erhält man durch Zufügen von Chlorbaryumlösung keine Trübung mehr, so setzt man einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu und beobachtet, ob hierdurch ein Niederschlag entsteht. Durch abwechselnden Zusatz von Schwefelsäure und Chlorbaryum wird man es bald erreichen, daß weder durch Schwefelsäure noch durch Chlorbaryum ein Niederschlag erzeugt wird; die Operation ist dann beendet.

c) Methode von Vogel und Häffke
(Landw. Versuchsst. 1896, 47, 97).

50 ccm der wäßrigen Kalilösung (= 1 g Substanz) werden in einer Platinschale durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak annähernd neutralisiert und zur Ausscheidung der alkalischen Erden und der Magnesia mit 20 ccm neutralem kohlensaurem Ammon — sogen. Schaffgotschscher Lösung — versetzt. Nach 12-stündigem Stehen wird der Niederschlag durch ein kleines Filter filtriert, Schale und Niederschlag werden mit 10—15 ccm des Fällungsmittels ausgewaschen und das Filtrat anfangs in einer bedeckten Platinschale zur Trockne eingedampft. Aus dem Abdampfrückstand werden die Ammonsalze durch Glühen vertrieben, der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen und durch ein kleines Filter in eine gut glasierte, glatte Porzellanschale zum Eindampfen mit Wasserstoffplatinchlorid filtriert. Das Eindampfen ist nach Zusatz von 1 Tropfen Salzsäure und hinreichend $H_2 Pt Cl_6$ auf einem eben im Sieden zu erhaltenden Wasserbade so weit fortzusetzen, bis die zähe flüssige Masse beim Erkalten erstarrt und nicht mehr nach Salzsäure riecht. Nach dem völligen Erkalten wird der Abdampfrückstand mit 20—25 ccm eines Gemisches aus 2 Teilen absoluten Alkohols und 1 Teil Äther versetzt, mit Hilfe eines kleinen Achatpistills werden die Krystalle fein zerrieben und nach 15 Minuten langem Stehen filtriert. Die Filtration geschieht durch einen mit Asbestfilter beschickten Porzellantiegel nach Gooch (S. 402); der Niederschlag wird mit Äther-Alkohol ausgewaschen, getrocknet und das Kaliumplatinchlorid im Wasserstoffstrom reduziert. Nachdem man im Wasserstoffstrom hat erkalten lassen, wäscht man das Filter mit heißem Wasser aus, um das Platin von dem schwefelsauren Natron und Chlorkalium zu befreien, glüht das Platin auf dem Asbestfilter und wägt nach dem Erkalten.

Diese Methode empfiehlt sich besonders zur Bestimmung des Kalis in organischen Stoffen, wie Heu, Stroh, Stallmist, Poudrette u. s. w., weil man die Veraschung umgehen und zur Bestimmung des Kalis gleich die bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl erhaltene schwefelsaure Lösung verwenden kann. 50 ccm dieser Lösung werden in einem 200 ccm fassenden Kolben zunächst mit Ammoniak annähernd neutralisiert, darauf mit 25 ccm Schaffgotschscher Lösung versetzt und wie oben weiter behandelt.

d) Überchlorsäure-Methode.

Der Einfachheit wegen ist folgendes Verfahren sehr zu empfehlen: Von der in üblicher Weise hergestellten wäßrigen Lösung des Kalisalzes, aus der mittels Chlorbaryum die Schwefelsäure entfernt ist,

werden 100 ccm (= $^1/_2$ g der angewandten Substanz; bei hochprozentigen Kalisalzen ist $^1/_4$ g anzuwenden) in einer flachen Glasschale auf etwa 20 ccm eingedampft, sodann warm mit 5 ccm (erforderlich ist die $1^1/_2$—$1^3/_4$-fache Menge der zur Zersetzung aller Salze nötigen Überchlorsäure) einer 20-prozentigen Überchlorsäure (spez. Gew. 1,125, zu beziehen vom Salzbergwerk Neustaßfurt bei Löderburg) versetzt und auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrnehmbar ist und weiße Nebel von Überchlorsäure entweichen. Der Abdampfrückstand wird nach dem Erkalten mit 15 ccm 96-proz. Alkohols übergossen und sorgfältig verrieben. Nach kurzem Absitzenlassen wird die über dem Kaliumperchlorat stehende Flüssigkeit durch einen Goochtiegel (Neubauertiegel, S. 402) filtriert. Sodann wird der Rückstand noch zweimal mit 96-proz. Alkohol, der 0,2 Proz. Überchlorsäure enthält, zerrieben, dekantiert und endlich wird das Perchlorat in den Tiegel gebracht und mit überchlorsäurehaltigem (0,2 Proz.) Alkohol ausgewaschen. Zuletzt spritzt man zur Verdrängung der Überchlorsäure den Niederschlag mit möglichst wenig 96-proz. Alkohol ab (das gesamte Filtrat soll etwa 75 ccm betragen) und trocknet ihn bei 120—130° C. $^1/_2$ Stunde lang.

Bei der Untersuchung kalihaltiger Superphosphate und Ammoniaksuperphosphate ist, genau wie bei der Platinmethode, vorher die Phosphorsäure und das Ammoniak zu entfernen. (Beschlüsse der XIX. Hauptversammlung des Verb. d. landw. Versuchsst. i. D. R. zu Cassel 1903.)

4. Die Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde.

In den Rohphosphaten ist die Bestimmung des Eisenoxyd- und Tonerdegehaltes von großer Wichtigkeit und bei der Superphosphatfabrikation unbedingt notwendig, weil man durch dieselbe feststellen kann, wieviel Phosphorsäure nach dem Aufschließen der Phosphate wieder zurückgehen, d. h. in Wasser unlöslich resp. citratlöslich werden kann. Von den vielen Methoden, welche in den letzten Jahren vorgeschlagen worden sind, hat der Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche das Glasersche Verfahren (Landw. Versuchsst. 38, 305) für maßgebend erklärt.

5 g Phosphat werden in bekannter Weise in 25 ccm konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und in etwa 12,5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 gelöst und auf 500 ccm gebracht. 100 ccm des Filtrates = 1 g Substanz werden in einem $^1/_4$-Literkolben mit 25 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 und nach 5 Minuten langem Stehen und mehrmaligem Umschütteln mit etwa 100 ccm Alkohol (95-proz.) versetzt.

Darauf kühlt man ab, füllt mit Alkohol bis zur Marke auf, schüttelt gut durch, füllt nochmals mit Alkohol zur Marke auf, da eine starke Kontraktion stattfindet, und schüttelt von neuem um. Nach halbstündigem Stehen wird filtriert; 100 ccm des Filtrates dampft man in einer Platinschale ein, bis der Alkohol verjagt ist, versetzt die alkoholfreie Lösung in einem Becherglase mit etwa 50 ccm Wasser und erhitzt zum Kochen. Nun setzt man zu der Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, aber, um ein zu starkes Aufbrausen zu vermeiden, nicht während des Kochens. Das überschüssige Ammoniak wird weggekocht. Nach dem Erkalten filtriert man ab, wäscht mit warmem Wasser aus, glüht und wägt als phosphorsaures Eisenoxyd plus phosphorsaure Tonerde. Die Hälfte des ermittelten Gewichtes nimmt man als aus $F_2O_3 + Al_2O_3$ bestehend an.

Die vielfach empfohlene Crisposche Methode ist sehr kompliziert und zeitraubend und durchaus nicht einwandsfrei.

Da es in vielen Fällen wichtig ist, den Gehalt an Eisenoxyd und Tonerde gesondert kennen zu lernen, besonders um den Einfluß beider Bestandteile bei der Fabrikation für sich studieren zu können, so hat Dr. von Grueber (Landw. Versuchsst. 49, 58) folgendes Verfahren zur Prüfung empfohlen.

10 g Rohphosphat oder Superphosphat werden mit 100 ccm Wasser und 20 ccm konzentrierter Salzsäure zur Abscheidung der Kieselsäure in einer Porzellanschale gelöst und zur Trockne gebracht. Nachdem mit ganz verdünnter Salzsäure aufgenommen ist, wird der Schaleninhalt in einen 500 ccm fassenden Kolben gespült, zur Marke aufgefüllt, gut gemischt und die Lösung durch ein Faltenfilter filtriert. Das Filtrat dient zur Bestimmung der Phosphorsäure, des Eisens und der Tonerde.

a) Tonerde. 50 ccm (= 1 g Substanz) der salzsauren Lösung werden in einem 200 ccm fassenden Kolben mit 20-proz. $NaOH$-Lösung annähernd neutralisiert und sodann 30 ccm derselben 20-proz. $NaOH$-Lösung zugesetzt, zum Sieden erhitzt und unter öfterem Umschütteln etwa 10 Minuten an einem warmen Orte stehen gelassen; nach dem Erkalten wird sodann aufgefüllt, gut gemischt und durch ein Faltenfilter filtriert. Vom Filtrat werden 100 ccm = 0,5 g Substanz mit Salzsäure annähernd neutralisiert, sodann mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt und zum Sieden erhitzt. Die hierbei ausgefällte phosphorsaure Tonerde wird abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die gefundene Menge ($Al_2O_3 . P_2O_5$) $AlPO_4$ mit 41,8 multipliziert, gibt die Al_2O_3 in Prozenten an.

b) Eisenoxyd. 100 ccm des Filtrats (= 2 g Substanz) werden in einem 250 ccm fassenden Kolben mit Zink unter Zusatz von Schwefelsäure reduziert, sodann zur Marke aufgefüllt und gut gemischt.

In einem größeren Becherglase, in welchem bereits eine Mischung von 200 ccm Wasser mit 50 ccm einer 20-proz. Schwefelsäure enthalten ist, werden darauf 50 ccm dieser reduzierten Eisenlösung mit Chamäleonlösung, die $^1/_2$ oder $^1/_{10}$ normal oder empirisch auf metallisches Eisen eingestellt sein kann, austitriert, dann sofort zu dieser eben austitrierten Flüssigkeit wiederum 50 ccm Eisenlösung hinzugegeben und titriert, ebenso noch ein drittes und, wenn nötig, viertes Mal; gewöhnlich stimmt schon die dritte Titration genau mit der zweiten überein und diese Zahl ist dann maßgebend; durch entsprechende Rechnung wird dann der Eisengehalt leicht gefunden.

Wird diese von Fresenius schon angegebene Teilung der Titration in mehrere Teile befolgt, so gibt die Titration des Eisens auch in salzsaurer Lösung völlig genaue Resultate.

Gute Resultate erhält man auch nach dem Verfahren von M. Hauffe (Chem.-Ztg. 1897, 21, No. 86), welche in allen Fällen, auch zur Bestimmung geringer Eisenmengen in Phosphaten und Superphosphaten, angewendet werden kann, und dem von F. Lichtschlag (Chem.-Ztg. 1897, 21, No. 28), welcher die Gesamttonerde und das Gesamteisen getrennt bestimmt; nach der letzteren Methode kann die Menge der Sesquioxyde getrennt auch beim Vorhandensein schwerlöslicher Tonerdesilikate und Pyrite in kürzester Zeit festgestellt werden; auch das Stutzersche Verfahren (Zsch. angew. Chem. 1890, No. 20, 615) wird noch vielfach angewendet.

5. Die Bestimmung des Fluors.

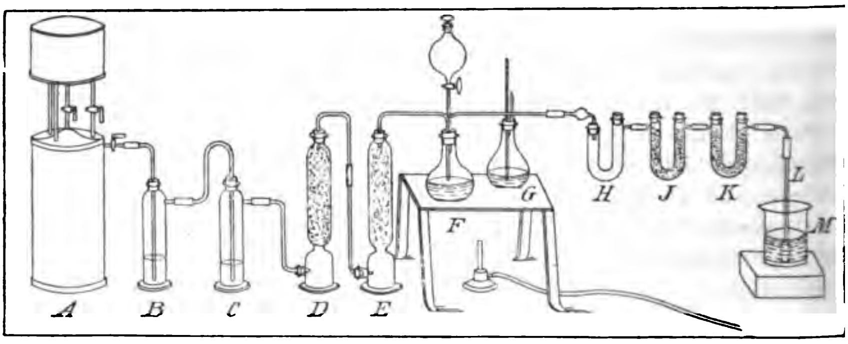
Die Bestimmung des Fluors in Mineralien gehört zu den schwierigeren Aufgaben der analytischen Chemie, namentlich bei Gegenwart von Kohlensäure, Chlor und organischer Substanz; nach von Grueber (Methode zur Untersuchung der Kunstdüngem. 1898, II) geschieht sie am sichersten nach der von M. Hauffe etwas modifizierten Methode von H. Offermann (Zsch. angew. Chem. 1890, No. 20, 615), welche sich gründet auf die Umwandlung des vorhandenen Fluors in Fluorsilicium, Zerlegen desselben durch Wasser und Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure mit Normalkalilösung.

Um genaue Resultate zu erhalten, muß die zu untersuchende Substanz wasserfrei gemacht werden; Rohphosphate werden bei 150—170° C. getrocknet oder schwach geglüht; bei Superphosphaten fügt man zu der abgewogenen, in einem Platinschälchen befindlichen Substanzmenge so viel Kalkmilch, bis eine deutliche alkalische Reaktion eingetreten ist, verdampft das Wasser auf dem Wasserbade, trocknet und glüht schwach.

Nach dem Erkalten wird der Rückstand verrieben, mittels eines trocknen Trichters in den Zersetzungskolben gebracht und Trichter und Schale wiederholt mit feingeriebenem geglühten Quarzpulver trocken nachgespült.

Die zu verwendende Schwefelsäure muß möglichst reines Monohydrat sein; alle zur Verwendung kommenden Teile des Apparates müssen absolut trocken sein und Glasrohr muß an Glasrohr stoßen. Der Apparat ist der folgende: Ein Gasometer *A* führt Luft zur Waschflasche *B*, in welcher sich eine alkalische Lösung von Kaliumpermanganat befindet, von hier geht die Luft durch Waschflasche *C*, welche konzentrierte Schwefelsäure enthält; die folgende Absorptionsflasche *D* enthält gekörnten Natronkalk und Absorptionsflasche *E* ist mit geschmolzenem Chlorcalcium in Stückchen gefüllt. Alle diese Apparate

Fig. 76.



müssen reichlich groß genommen werden, damit sie für mehrere Fluorbestimmungen ausreichen, ohne frisch gefüllt zu werden. Der Kolben *F* (300—400 ccm fassend) dient zur Zersetzung des Fluorminerals; er ist mit einem dreimal durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in welchem sich ein Scheidetrichter mit langem Glasrohre und zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren befinden. Durch die längere Röhre tritt der trockene Luftstrom ein, durch die kürzere entweicht das Gemisch von Luft und Fluorsilicium. Der Kolben *G*, welcher nicht mit dem Apparate verbunden ist, enthält ebensoviel konzentrierte Schwefelsäure, wie späterhin in den Kolben *F* gelassen wird, und in demselben befindet sich ein Thermometer; dieser Kolben ist lediglich zur Bestimmung und Innehaltung der geeigneten Zersetzungstemperatur aufgestellt.

Beide Kolben *F* und *G* stehen auf einer mit Drahtnetz überzogenen Eisenplatte so, daß die Erhitzung beider gleichmäßig erfolgt; das U-förmige, leere, trockene Rohr *H* ist einerseits mit der Zersetzungsflasche *F*

verbunden, anderseits mit dem Rohr *I*, welches mit frisch geschmolzenem, nicht alkalisch reagierendem Chlorcalcium gefüllt ist. Das Rohr *K* enthält entwässerten Kupfervitriol-Bimsstein und in dem Becherglas *M* befindet sich etwas Quecksilber. Es empfiehlt sich, als Rohr *L* eine in der Mitte durchschnittene Pipette von 15—20 ccm zu benutzen und dasselbe sehr fest in ein Bunsensches Stativ einzuklemmen; den unteren erweiterten Rand schleift man möglichst glatt und taucht ihn 1 bis $1^1/_2$ Millimeter in das Quecksilber ein.

Nachdem man den ganzen Apparat auf seine Dichtigkeit geprüft hat, bringt man die vorbereitete Substanz mit der 15—20-fachen Gewichtsmenge ausgeglühten Quarzpulvers oder feingepulverten (mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit Salzsäure gereinigten und ausgewaschenen und geglühten) Sandes in den Kolben *F*, mischt durch Umschwenken und bringt den Kolben wieder an seine Stelle; dann füllt man das Gefäß *M* mit Wasser, je nach der vermuteten Fluormenge mehr oder weniger (50—200 ccm), und fügt für je 100 ccm vorgelegtes Wasser 12—16 Tropfen einer Abkochung von 1 g Seifenwurzel in 100 ccm Wasser zu. Es bildet sich dann beim Durchleiten von Luft auf der Oberfläche des Wassers eine leichte Schaumdecke und selbst große Luftblasen geben ihren ganzen Gehalt an Fluorsilicium an die Wassermenge in *M* sicher ab, ehe sie zerplatzen.

Man leitet dann einen Luftstrom durch den Apparat und läßt aus dem Scheidetrichter 50—60 ccm reiner konzentrierter kalter Schwefelsäure in den Kolben *F* fließen; hierauf erhitzt man langsam auf 150 bis 155° C., läßt, nachdem die Zersetzung beendet ist, erkalten und leitet noch 1 Stunde Luft durch den ganzen Apparat. Der Inhalt des Gefäßes *M* wird nun heiß mit $^1/_1$ N.- oder $^1/_2$ N.-Kalilauge titriert unter Anwendung von Lackmustinktur oder Phenolphtalein als Indikator.

Will man sich überzeugen, ob alles Fluorsilicium ausgetrieben ist, so kann man das Rohr *L* durch ein neues ersetzen, $^1/_2$ Stunde lang nochmals Luft durch den Apparat und frisches Wasser leiten und diese zweite Portion Wasser nochmals titrieren.

1 ccm $^1/_1$ N.-KHO = 0,01905 g Fl.

II. Besondere Vorschriften für die Untersuchung der einzelnen Düngemittel.

Im folgenden sind hauptsächlich diejenigen Methoden und Vorschriften angegeben, welche von dem Verbande der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche vereinbart worden sind.

1. Vorbereitung der Proben im Laboratorium und allgemeine Bestimmungen.

1. Trockene Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und dann gemischt werden.

2. Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung mit der Hand zu beschränken.

3. Bei der Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen und die einzelnen Proben sind sorgfältig zu teilen; die eine Hälfte jeder Probe wird zur Analyse vorbereitet, die andere bis zur Höhe von 1 kg in unvorbereitetem Zustande in dicht schließenden Gläsern in einem kühlen Raume $^1/_4$ Jahr, vom Tage der Absendung des Untersuchungsergebnisses gerechnet, aufbewahrt, falls nicht durch besondere Verträge mit den Lieferanten der betreffenden Düngemittel oder sonstige Bestimmungen etwas anderes festgesetzt ist.

4. Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweise der Identität der Wassergehalt bei 105—110° C. bestimmt werden. Bei Proben, welche während des Trocknens Ammoniak in irgend welcher Form verlieren können, ist dieses außerdem zu bestimmen.

5. Es ist dahin zu wirken, daß, soweit es sich um die Feststellung des Gehaltes bei der Kontrolle handelt, den untersuchenden Chemikern nur sorgfältig entnommene, in dicht schließende Glasgefäße verpackte Durchschnittsmuster von wenigstens 250—500 g übersendet werden.

6. Das Gewicht der eingesandten Proben ist in den Untersuchungsattesten anzugeben.

7. Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muß sowohl in der feinen, wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umgerechnet werden.

8. Die Phosphorsäure kann in den einzelnen Düngemitteln nach der Molybdänmethode oder nach der einfachen Citratmethode bestimmt werden.

2. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit in den Superphosphaten (Landw. Versuchsst. 1890, 38, 306) werden 10 g Substanz 3 Stunden lang im Trockenschrank auf 100° C. erwärmt; der Gewichtsverlust gilt als Feuchtigkeit. Von anderen Substanzen werden 10 g abgewogen und bei 105 bis 110° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

3. Untersuchung der Rohphosphate.

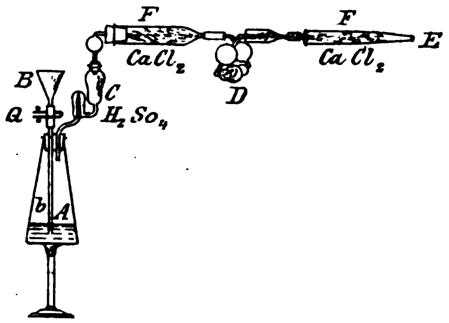
a) Mineralphosphate.

(Phosphorite, Apatite, Koprolithe, Osteolithe u. s. w.)

α) Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden bei 105—110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

β) Phosphorsäure. Die Substanz wird in einer Achatreibschale möglichst fein zerrieben und 5 g davon in einem Halbliterkolben mit 50 ccm Königswasser, welches besteht aus 3 Teilen Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 und 1 Teil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,25, oder mit 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 und 50 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,8 eine halbe Stunde gekocht. Hierauf verdünnt man mit Wasser, füllt nach dem völligen Erkalten bis zur Marke auf, filtriert und bestimmt in 50 ccm (= 0,5 g Substanz) die Phosphorsäure nach der Citrat- oder Molydänmethode (S. 395 u. 399).

Fig. 77.



Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode versetzt man 50 ccm (= 0,5 g Substanz) des klaren Filtrats mit 100 ccm Zitratlösung (S. 400), kühlt, fügt 25 ccm Magnesiamischung (S. 400) hinzu und filtriert nach $^1/_2$-stündigem Schütteln oder Rühren durch den Goochtiegel u. s. w.

Verwendet man Königswasser zum Lösen der Rohphosphate, so ist eine Abscheidung der Kieselsäure für genaue Bestimmungen unbedingt notwendig. Bei Anwendung von Schwefelsäure als Lösungsmittel bleibt die Kieselsäure ungelöst, resp. wird durch Kochen unlöslich.

γ) Kohlensäure. In 4—5 g Substanz bestimmt man die Kohlensäure im Scheiblerschen Apparate oder gewichtsanalytisch in dem von Geissler oder Bunsen. Sehr vorteilhaft bedient man sich des in Figur 77 abgebildeten Apparates, welcher keiner weiteren Erklärung bedarf, und verfährt folgendermaßen: Je nach dem geringeren

oder größeren Kohlensäuregehalte wägt man 1—3 g Substanz ab, spült sie mit wenig ausgekochtem Wasser in den Kolben *A*, ca. 300 ccm fassend, verschließt denselben und läßt durch den Trichter *B*, nachdem man alle Verbindungen des Apparates auf Dichtigkeit geprüft, ca. 30 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,3) einfließen, worauf man den Quetschhahn *Q* sofort wieder schließt. Man erhitzt nun den Kolben *A* zunächst mit kleiner Flamme und kocht dann, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Hierauf öffnet man den Quetschhahn *Q* und saugt mittels eines Saugapparates, der bei *E* angebracht wird, längere Zeit Luft (2—3 Liter) durch den Apparat, welche erst ein vorgelegtes, mit Kalihydrat gefülltes Rohr passiert hat. Nachdem man den Apparat auseinandergenommen hat, wägt man den bereits vor dem Versuch gewogenen Kaliapparat *D* und berechnet aus der Gewichtszunahme den prozentischen Kohlensäuregehalt der Substanz.

Auch mit dem Lungeschen Kalzimeter (Bd. I S. 171) kann die Kohlensäure genau und schnell ermittelt werden.

δ) Eisenoxyd und Tonerde, wie S. 417 angegeben.

b) Guanophosphate.

(Baker- und Maldenguano, sowie ähnliche Phosphate.)

α) Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden bei 105—110° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

β) Gesamtphosphorsäure. 10 g der feingepulverten Substanz werden in einem Halbliterkolben mit 50 ccm Königswasser, welches aus 3 Teilen Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 und 1 Teil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,25 besteht, oder mit 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 und 50 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,8 eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, filtriert und in 50 ccm (= 1 g Substanz) die Phosphorsäure nach der Citratmethode oder Molybdänmethode bestimmt.

γ) Stickstoff. In diesem Düngemittel ist nur sehr wenig Stickstoff enthalten; falls die Bestimmung des Stickstoffs verlangt wird, behandelt man 1 g Substanz nach der Jodlbauerschen (S. 384) oder Försterschen Methode (S. 385).

δ) Kohlensäure. Dieselbe wird wie bei den Mineralphosphaten (S. 423) bestimmt.

ε) Asche und Sand. 5 g werden im Platintiegel verascht und gewogen. Darauf wird die Asche in ein Becherglas oder Erlenmeyersches Kölbchen gespült, mit Salzsäure oder Salpetersäure (20 ccm) $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde gekocht, die Lösung nach dem Verdünnen filtriert, das Filter mit heißem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen.

c) Knochenphosphate.

(Knochenkohle, Knochenasche, Leimkalk.)

α) Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden bei 105—110° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

β) Phosphorsäure. Diese wird wie in Guanosuperphosphaten bestimmt (siehe oben).

γ) Stickstoff. 1 g Substanz wird nach der Kjeldahlschen Methode (S. 381 ff.) behandelt.

δ) Kohlensäure bestimmt man wie in Mineralphosphaten (S. 423).

ε) Unlösliche Bestandteile. 5 g Substanz löst man in ca. 20 ccm Königswasser, kocht $^1/_2$ Stunde, verdünnt hierauf mit Wasser, filtriert durch ein kleines Filter, wäscht das Filter mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus, glüht und wägt den Rückstand.

ζ) Freier Kalk (Ca O). In gebrannten Knochen kommt oft Ätzkalk vor, den man am besten aus der Differenz zweier Kohlensäurebestimmungen berechnet, von welchen die erste wie bei *δ*) in der ursprünglichen Substanz, die zweite in einer Probe ausgeführt wird, welche man mehrere Male mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und darauf bis zur Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniaks — nicht bis zum Glühen — erhitzt hat. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen berechnet man die Menge des vorhandenen Ätzkalkes.

d) Präzipitierte Phosphate.

Die präzipitierten Phosphate können aus Thomasschlacken[1]), Knochenmehlen und Knochenaschen, auch aus Mineralphosphaten gewonnen werden. Die Substanzen werden in verdünnter Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung wird Kalkmilch zugesetzt; der Niederschlag wird durch Filterpressen abgeschieden und getrocknet. Wenn das Trocknen bei nicht zu hoher Temperatur stattfindet, so wird die Phosphorsäure in Form von zweibasisch phosphorsaurem Kalk verbleiben. Der Wert der Präzipitate richtet sich nach ihrem Gehalte an Gesamtphosphorsäure und citratlöslicher Phosphorsäure.

α) Bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Präzipitaten werden 5 g in 50 ccm Königswasser gekocht und in entsprechender Weise weiter verarbeitet.

β) Citratlösliche Phosphorsäure. Diese wird nach der Petermannschen Methode (S. 404) bestimmt.

γ) Falls die Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde verlangt wird, so nimmt man dieselbe nach der Glaserschen Methode vor (S. 417).

---

[1]) Präzipitate, welche aus Schlackenmehl hergestellt sind, kann man leicht an dem Gehalt an Mangan erkennen.

4. Untersuchung der Superphosphate.

α) Feuchtigkeit. 10 g Superphosphat werden 3 Stunden bei 100° C. im Trockenschrank getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der Feuchtigkeitsgehalt in Prozenten berechnet.

β) In Wasser lösliche Phosphorsäure. Die Extraktion der Superphosphate geschieht in der Weise, daß 20 g Superphosphat in eine Literflasche gebracht, mit 800 ccm Wasser übergossen und 30 Minuten lang fortwährend und kräftig geschüttelt werden. Sodann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, die gesamte Flüssigkeit kräftig durchgeschüttelt und sofort filtriert (Landw. Versuchst. 1897, **49**, 29).

Zur Ausführung des Schüttelns verwendet man besondere Schüttelapparate oder Rotierapparate, welche durch Handbetrieb oder durch irgend einen Motor bewegt werden. Als Norm für die Tourenzahl der Schüttelapparate werden 150 Touren in der Minute empfohlen; (Rotierapparate vgl. S. 411).

Die Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure kann maßanalytisch nach der Uranmethode (S. 393) oder gewichtsanalytisch nach der Molybdän- (S. 395) oder Citratmethode (S. 399) vorgenommen werden.

Am meisten empfiehlt sich die Anwendung der letzteren, weil sie schnell ausführbar ist und sichere Zahlen liefert. 50 ccm des klaren wäßrigen Filtrates (= 1 g Substanz) versetzt man mit 50 ccm vorschriftsmäßig bereiteter Citratlösung (S. 400), fügt 25 ccm Magnesiamischung (S. 400) hinzu, schüttelt 1/2 Stunde, filtriert durch den Goochtiegel (S. 402), glüht und wägt.

Die Lösungen der Doppelsuperphosphate müssen vor der Fällung der Phosphorsäure mit Salpetersäure gekocht werden, um die etwa vorhandene Pyrophosphorsäure in dreibasische Phosphorsäure umzuwandeln.

25 ccm = 0,5 g Substanz werden nach vorherigem Verdünnen mit 50—75 ccm Wasser mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) versetzt und 1 Stunde auf dem Sandbade erhitzt, hierauf wird die stark saure Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit einigen Tropfen Salpetersäure wieder schwach angesäuert. Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm Citratlösung und 25 ccm Magnesiamischung hinzu und verfährt wie bei Superphosphaten. Der Magnesianiederschlag muß ca. 10 Minuten im Rösslerschen Ofen geglüht werden.

γ) Citratlösliche Phosphorsäure. Citratlösliche Phosphorsäure ist in Superphosphaten meist nur in geringer Menge vorhanden und wird dieselbe daher nur selten bestimmt; wenn die Bestimmung ausnahmsweise verlangt wird, so behandelt man die Substanz nach dem Petermannschen Verfahren, wie S. 404 angegeben.

Der Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure nach Petermann ist in Superphosphaten gesondert zu ermitteln und mitzuteilen und nicht die Summe von wasserlöslicher und citratlöslicher Phosphorsäure als „citratlöslich“ zu bezeichnen (Landw. Versuchsst. 49, S. 60).

δ) Gesamtphosphorsäure wie bei den Guanosuperphosphaten S. 424.

5. Untersuchung der Thomasmehle.

Thomasmehle, in denen dem Augenschein nach gröbere Teile vorhanden sind, werden durch ein 2 mm-Sieb abgesiebt, die auf dem Siebe verbleibenden gröberen, etwas zusammengeballten Teile durch leichtes Zerdrücken (auf dem Siebe) verteilt. Die Bestimmung der Phosphorsäure wird in dem durch das 2 mm-Sieb gegangenen Teil ausgeführt, das Ergebnis unter Berücksichtigung der groben Teile berechnet.

α) Gesamtphosphorsäure. Die Aufschließung der Thomasmehle hat nach Loges mit konzentrierter Schwefelsäure zu erfolgen (Landw. Versuchsst. 35, S. 2 und 43, S. 324).

10 g Substanz befeuchtet man am besten in einem 500 ccm fassenden Kolben mit wenig Wasser, schüttelt um, fügt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure zu (1 : 1) und schüttelt die sich bildende dickbreiige Masse kräftig um, damit sich am Boden nichts festsetzt. Zu der ziemlich festgewordenen Masse gibt man langsam 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu, schüttelt gut um und erhitzt unter häufigem Umschwenken $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf dem Drahtnetz oder auf Asbest, bis sich weiße Dämpfe entwickeln und ein dünner, regelmäßiger Brei entstanden ist. Nach noch nicht vollständigem Abkühlen verdünnt man vorsichtig mit Wasser, schüttelt gut um, kühlt ab, füllt bis zur Marke auf und filtriert durch ein doppeltes Faltenfilter. Bei längerem Stehen des Filtrates tritt durch Zersetzung des sauren Calciumsulfates eine starke Gipsausscheidung ein, wodurch jedoch die Richtigkeit der Resultate nicht beeinträchtigt wird[1]).

Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode versetzt man 50 ccm (= 1 g Substanz) des Filtrates mit 100 ccm gewöhnlicher Citratlösung (S. 400) und nach dem Abkühlen mit 25 ccm Magnesiamischung, schüttelt $^1/_2$ Stunde, filtriert, glüht und wägt nach dem Erkalten.

---

[1]) Königswasser und Salpetersäure sollen als Lösungsmittel nicht verwendet werden, weil dadurch Phosphoreisen gelöst und zu Phosphorsäure oxydiert wird; auch Salzsäure ist als Lösungsmittel ausgeschlossen, weil diese sämtliche Verunreinigungen und fremden Bestandteile der Schlacke mitlöst, wodurch der Magnesianiederschlag verunreinigt wird und die Resultate zu hoch ausfallen.

Soll die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt werden, so werden 50 ccm des Filtrates mit 100 ccm Molybdänlösung (S. 398) versetzt und die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt (s. S. 396).

β) Zitronensäurelösliche Phosphorsäure. Die Thomasmehle werden jetzt fast ausschließlich nach ihrem Gehalte an „zitronensäurelöslicher Phosphorsäure“ verkauft und der Preis nach dem Gehalte an dieser bemessen. Wenn die Gesamtphosphorsäure nicht besonders verlangt wird, wird daher in diesem Düngemittel nur die „zitronensäurelösliche Phosphorsäure“ bestimmt, und zwar gewöhnlich durch direkte Fällung, wie S. 410 angegeben.

Bei Schiedsanalysen, welche die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen betreffen, ist die direkte Fällung nach Böttcher (S. 410) anzuwenden.

Da in letzter Zeit mehrfach Thomasmehle vorgekommen sind, welche sehr viel Kieselsäure enthalten, so daß bei der direkten Methode leicht zu hohe Resultate erhalten werden, so ist jedes Thomasmehl nach dem von O. Kellner und O. Böttcher angegebenen Verfahren (Chem.-Ztg. 1902, Bd. 26, 1151) zunächst auf Kieselsäure zu prüfen: 50 ccm des zitronensauren Auszuges werden mit 50 ccm ammoniakalischer Citratlösung ungefähr eine Minute lang gekocht und dann 5—10 Minuten beiseite gestellt. Ist ein die Böttchersche direkte Fällung eventuell störender Gehalt an löslicher Kieselsäure vorhanden, so scheidet sich aus der Lösung ein in Salzsäure nicht vollständig auflösbarer Niederschlag aus. Als ammoniakalische Citratlösung ist die folgende zu verwenden: 1100 g Zitronensäure, 4000 g 24-proz. Ammoniak mit Wasser zu 10 Liter aufgefüllt. Ist Kieselsäure nach der obigen Vorprüfung nachzuweisen, so ist dieselbe, wie folgt, abzuscheiden:

100 ccm des zitronensauren Auszuges werden unter Zusatz von 7,5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 oder 5 ccm rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade zu einem nicht mehr nach Salzsäure riechenden Sirup eingedampft; der Abdampfrückstand wird noch heiß mit 1,5—2,0 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 gründlich verrührt und mit so viel Wasser gelöst, als zum Auffüllen zu 100 ccm erforderlich ist; in 50 ccm des Filtrates wird die Phosphorsäure nach der direkten Methode bestimmt.

In den meisten Fällen erhält man auch bei normalen Thomasmehlen mit sehr hohem Kieselsäuregehalt, welche also bei der obigen Vorprüfung Kieselsäure abscheiden, nach der direkten Methode ohne Abscheidung der Kieselsäure richtige Zahlen, wenn man sämtliche Manipulationen möglichst schnell hintereinander ausführt.

In eisenarmen Mehlen, welche mit Zitronensäure wasserklare, nicht grün gefärbte Auszüge geben (Wolters-Phosphat etc.) muß die Kiesel-

säure unbedingt abgeschieden werden, weil man nach der direkten Methode zu hohe Werte erhält. Nach Weibull (Chem.-Ztg. 1902, **26**, 297) wird durch Zusatz von 0,1 g Eisenchlorid zu 50 ccm des Zitronensäureauszuges das Mitfallen der Kieselsäure verhindert. Wagner setzt zu diesem Zwecke zu 1 Liter citrathaltiger Magnesiamixtur 10 ccm einer 20-proz. Eisenchlorürlösung und versetzt dann 50 ccm Phosphatlösung mit 50 ccm Eisen-Citrat-Magnesiamixtur.

γ) Kalk etc. Die Bestimmung des Gesamtkalkes im Thomasmehl erfordert viel Sorgfalt und wird am besten nach der Methode von Hollemann (Chem.-Ztg. 1892, 1471) ausgeführt: 50 ccm einer salzsauren Lösung (= 1 g Substanz) werden stark eingeengt und unter Umrühren mit 20 ccm einer neutralen Lösung von oxalsaurem Ammon (1 : 3) versetzt; hierauf digeriert man so lange auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag rein weiß ist und keine Klümpchen mehr zu bemerken sind, was meistens nach ca. 10 Minuten erreicht ist. Man filtriert dann, wäscht mit heißem Wasser aus, bis man im Filtrat keine Oxalsäure mehr nachweisen kann, löst den Niederschlag von oxalsaurem Kalk in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure, engt die Lösung event. auf ca. 25 ccm ein und setzt 10 ccm Schwefelsäure (1 : 3) und 150 ccm 96-proz. Alkohol zu. Nach 3-stündigem Stehen filtriert man ab, wäscht den Niederschlag mit Alkohol bis zum Verschwinden der Säurereaktion aus (Methylorange als Indikator), glüht und wägt den Kalk als Calciumsulfat.

Andere Bestandteile, wie Mangan, Eisen, Magnesia, werden in der salzsauren Lösung wie gewöhnlich bestimmt.

Ein nicht unbeträchtlicher Teil des Kalkes der Thomasmehle ist im freien Zustande als Ätzkalk vorhanden; soll dieser bestimmt werden, so schüttelt man 2 g Substanz in einem 300 ccm fassenden Kolben mit 200 ccm 10-proz. Zuckerlösung, füllt bis zur Marke auf, filtriert, fällt in einem aliquoten Teile des Filtrates den Kalk mit oxalsaurem Ammon und titriert den oxalsauren Kalk mit Permanganat oder bestimmt ihn gewichtsanalytisch.

δ) Kieselsäure und Sand. 5 g Thomasmehl werden auf dem Wasserbade mit 20—25 ccm konzentrierter Salzsäure digeriert, zur Trockne eingedampft und im Trockenschrank bei 120°—130° C. getrocknet, um die Kieselsäure abzuscheiden. Hierauf nimmt man mit salzsäurehaltigem Wasser wieder auf, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt den Rückstand als Kieselsäure plus Sand.

Soll der Sand besonders bestimmt werden, so kocht man den Rückstand nach dem Wägen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und etwas Natronlauge aus, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus und stellt das Gewicht des unlöslich gebliebenen Sandes fest.

ε) Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht der Thomasmehle schwankt von 3,00 bis 3,33; man bestimmt es wie beim Zement (Bd. I S. 719) mittels des Schumannschen Pyknometers oder nach Loges: Man bringt 20 g Thomasmehl in ein 50 ccm fassendes Kölbchen, fügt aus einer Bürette Alkohol hinzu, schüttelt resp. klopft, um die anhaftenden Luftbläschen zu entfernen, und füllt bis zur Marke auf.

ζ) Feinmehl. Seitdem die Thomasmehle nicht mehr nach dem Gehalt an Gesamtphosphorsäure, sondern nur nach dem Gehalt an „zitronensäurelöslicher Phosphorsäure" verkauft werden, ist die Bestimmung des Feinmehls überflüssig geworden, da man nach dem Gehalt an „zitronensäurelöslicher Phosphorsäure" allein den Wirkungswert der Thomasmehle beurteilen kann. Wird die Bestimmung des Feinmehles ausnahmsweise verlangt, so verfährt man folgendermaßen (Landw. Versuchsst. 1888, **35**, S. 8): 50 g Thomasmehl werden in einem Sieb, dessen Siebfläche nicht unter 20 cm Durchmesser besitzt und aus dem Drahtgewebe No. 100 von Amandus Kahl-Hamburg (glattes Gewebe) hergestellt ist, 15 Minuten lang mit der Hand oder in einem geeigneten Schüttelwerk geschüttelt. Die Differenz, 50 minus Gewicht des auf dem Siebe verbleibenden Rückstandes, gibt den Feinmehlgehalt.

η) Nachweis von Verfälschungen der Thomasmehle. Auch eine Prüfung auf Verfälschungen — wenigstens mit Rohphosphaten — ist seit der Einführung der Bewertung der Thomasmehle nach dem Gehalte an wirksamer, sogenannter „zitronensäurelöslicher Phosphorsäure" eigentlich nicht mehr notwendig, da die früher zur Verfälschung benutzten Phosphorite, Redondaphosphate etc. in 2-proz. Zitronensäure wenig oder gar nicht löslich sind und daher derartige Zusätze sich nicht mehr bezahlt machen.

Will man das Thomasmehl trotzdem auf Verfälschungen untersuchen, so bestimmt man zunächst den Wassergehalt, indem man 5 g Substanz in einer Platinschale im Trockenschrank bei 108° C. 3 Stunden trocknet, dann 15 Minuten glüht. Das reine Thomasmehl enthält nur Spuren von Wasser; verliert daher ein Thomasmehl beim Glühen erheblich mehr als 0,5 Proz. an Gewicht, so ist dasselbe verdächtig und muß weiter geprüft werden. Größere Mengen von Redondaphosphat, Atlasphosphat und Präzipitat können durch Ermittlung des spez. Gew. nachgewiesen werden; als geeignete Scheideflüssigkeiten werden das Bromoform (spez. Gew. 2,775), das Kaliumquecksilberjodid und ferner eine Lösung von borwolframsaurem Kadmium (spez. Gew. 3,3) empfohlen. Richter und Förster (Mitteil. d. d. L. Ges. 1890/91, S. 131) weisen einen Zusatz von Redondaphosphat dadurch nach, daß sie die Substanz mit kalter Natronlauge schütteln, filtrieren, das Filtrat mit Salzsäure ansäuern und dann schwach ammoniakalisch machen; bei

Proz. Redondaphosphat soll ein starker gallertartiger Niederschlag von phosphorsaurer Tonerde entstehen.

Zum Nachweis der Verfälschungen mit Phosphoritmehl habe ich eine Prüfung auf Fluor (Chem.-Ztg. 1894, 18, 565) empfohlen: 10—15 g des zu untersuchenden Thomasmehls bringt man in ein ca. 10 cm hohes und 5—6 cm weites Becherglas, gießt ca. 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, rührt mit einem Glasstabe um und bedeckt dann schnell mit einem Uhrglas, an dessen unterer Seite ein Tropfen Wasser angehängt wurde. Bildet sich um den Wassertropfen ein weißer, schneeartiger Rand, so kann man sicher sein, daß ein mineralisches Phosphat zugesetzt worden ist. Nach 5—10 Minuten entfernt man das Uhrglas und sieht nun meist auch deutlich, daß dasselbe durch die Flußsäure angeätzt worden ist. Man kann auf diese Weise noch einen Zusatz von 10 Proz. Rohphosphat nachweisen.

6. Peruguano, Chinchaguano etc.

a) Roher Peruguano.

α) Feuchtigkeit. Die Wasserbestimmung im Peruguano kann nicht auf gewöhnliche Weise ausgeführt werden, da beim Erhitzen des Guanos auf 110° außer dem Wasser sich schon Ammoniakverbindungen verflüchtigen würden. Es ist daher notwendig, auch die Menge der letzteren zu bestimmen, um aus dem gesamten Gewichtsverlust, den der Peruguano beim Trocknen erleidet, den wirklichen Feuchtigkeitsgehalt berechnen zu können. Hierzu wägt man 2 g in einem Porzellanschiffchen ab und bringt dieses in die Mitte einer in einem Lufttrockenschranke ruhenden Glasröhre. Das eine Ende dieser Röhre ist mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Röhrchen verbunden, das andere mit einem 100 ccm titrierte Schwefelsäure enthaltenden Will-Varrentrappschen Kugelapparat. Man erhitzt nun den Trockenschrank auf 110° C. und saugt durch den Kugelapparat mittels eines Aspirators langsam einen trockenen, ammoniakfreien Luftstrom. Nach Verlauf einer Stunde nimmt man den Apparat auseinander und bestimmt durch Wägen des im Exsikkator erkalteten Porzellanschiffchens den entstandenen Gesamtgewichtsverlust. Durch Zurücktitrieren der in dem Kugelapparat enthaltenen Schwefelsäure erfährt man die Menge des entwichenen Ammoniaks, welches von dem Gesamtgewichtsverluste des Schiffchens abzuziehen ist, um den wahren Feuchtigkeitsgehalt zu bekommen.

β) Phosphorsäure. Die Phosphorsäure ist im rohen Peruguano in 3 verschiedenen Formen vorhanden, nämlich als wasserlösliche, citratlösliche und unlösliche Phosphorsäure.

Die wasserlösliche Phosphorsäure wird wie in Superphosphaten bestimmt (S. 426). Bei der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure wendet man die Petermannsche Methode an (S. 404), und zur Bestimmung der unlöslichen resp. Gesamtphosphorsäure behandelt man 10 g genau wie bei den Guanophosphaten (S. 424) mit Königswasser oder Salpetersäure und Schwefelsäure und bestimmt die Phosphorsäure nach der Citrat- oder Molybdänmethode.

γ) Stickstoff. Der Stickstoff findet sich im Peruguano ebenfalls in 3 verschiedenen Formen und zwar als organischer Stickstoff, Ammoniak- und Salpeterstickstoff.

Der Gesamtstickstoff wird in 1 g Substanz nach der Jodlbaurschen (S. 384) oder nach der Försterschen Methode (S. 385) bestimmt.

Den Ammoniakstickstoff findet man durch Destillation mit gebrannter, möglichst kohlensäurefreier Magnesia, und zwar verdünnt man 50 ccm (= 1 g Substanz) des bei der Bestimmung der wasserlöslöslichen Phosphorsäure erhaltenen, wässerigen Auszuges mit 150 ccm Wasser, gibt 3 g gebrannte Magnesia zu und destilliert 100 ccm ab (S. 386).

Um den Gehalt an Stickstoff in Form von Salpetersäure zu ermitteln, bringt man 50 ccm (= 1 g Substanz) des bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure erhaltenen wässerigen Auszuges in den Destillationskolben des Kjeldahlschen Apparates, gibt ca. 120 ccm Wasser, 5 g Eisenpulver und ca. 5 g ausgewaschenen (N-freien) Zinkstaub, sowie 80 ccm Natronlauge von 32° Bé. zu und stellt die Verbindung am Destillationsapparat her, nachdem man vorher noch 20 ccm titrierte Schwefelsäure vorgelegt hat. Nach 1—2-stündigem Stehen und nach mehrmaligem Umschwenken des Kolbens destilliert man etwa 100 ccm ab und titriert in bekannter Weise zurück. Man findet so zunächst den Gehalt an Salpeterstickstoff plus Ammoniakstickstoff; da man letzteren bereits kennt, kann man die Menge des Salpeterstickstoffs leicht berechnen (vgl. S. 390). Den Salpeterstickstoff kann man auch nach der Schlösing-Grandeau-Wagnerschen Methode (S. 387) bestimmen.

Der Gehalt an organischem Stickstoff ergibt sich aus dem Gesamtstickstoff nach Abzug des Stickstoffs in Form von Ammoniak plus Salpetersäure.

δ) Kali. 10 g Substanz werden verascht, die Asche in verdünnter Salzsäure gelöst und das Ganze zu 500 ccm aufgefüllt; in 100 ccm des Filtrats bestimmt man das Kali, wie S. 414 angegeben.

ε) Asche. 5 g Substanz werden in einer Platinschale bei möglichst gelinder Hitze verascht und die Asche nach dem Erkalten gewogen.

ζ) Prüfung auf Reinheit. Unter dem Namen „Peruguano" kommen öfter Düngemittel in den Handel, welche diesen Namen nicht verdienen und künstlich hergestellte Mischprodukte von Superphosphat, schwefelsaurem Ammoniak, Chilisalpeter etc. sind. Es ist daher eine Prüfung des Peruguanos auf seine Echtheit sehr angebracht; man bestimmt hierzu zunächst die Oxalsäure, von welcher der echte Peruguano umsomehr — bis 18 Proz. — enthält, je mehr Stickstoff vorhanden ist. Zur quantitativen Bestimmung der Gesamtoxalsäure (Fresenius, II, 749) kocht man 5 g Substanz im 500 ccm-Kolben mit 20 g kohlensaurem Natron und etwa 20 ccm Wasser, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf und filtriert. 50 oder 100 ccm des Filtrats säuert man mit Essigsäure schwach an und fällt kochend mit essigsaurer Kalklösung. Den niedergefallenen oxalsauren Kalk behandelt man in bekannter Weise weiter. Auch die Prüfung auf Harnsäure dient zum Nachweise der Echtheit des Peruguanos; zur qualitativen Prüfung derselben übergießt man eine kleine Menge Peruguano (1—2 g) mit etwas verdünnter Salpetersäure und verdampft vorsichtig zur Trockne. Bei Anwesenheit von Harnsäure bleibt ein gelber oder gelbroter Rückstand, der durch eine Spur Ammoniak schön purpurrot wird (Murexidreaktion). Durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge färbt sich der Rückstand rötlich-blau. Zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure empfiehlt sich das Verfahren von A. Stutzer und A. Karlowa (Chem. Ztg. 1896, **20**, 721).

b) Aufgeschlossener Peruguano.

Im aufgeschlossenen Peruguano wird meist nur der Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure und an Gesamtstickstoff festgestellt.

α) Die wasserlösliche Phosphorsäure wird wie in Superphosphaten (S. 426),

β) der Gesamtstickstoff wie im rohen Peruguano (S. 432) bestimmt.

7. Fischguano, Fleischmehl, Blutmehl, Ledermehl, Hornmehl, Poudrette, Wollstaub etc.

α) Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 110° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

β) Phosphorsäure. Man kocht 10 g Substanz $^1/_2$ Stunde im 500 ccm-Kolben mit 50 ccm Königswasser (wie S. 423 angegeben) oder mit Salpetersäure und Schwefelsäure, verdünnt mit heißem Wasser, kühlt ab, füllt bis zur Marke auf, filtriert und bestimmt in 50 ccm des Filtrates die Phosphorsäure nach der Citrat- oder Molybdänmethode.

γ) Stickstoff. 1 g Substanz wird nach Kjeldahl oder nach

Gunning (S. 383) aufgeschlossen. Wenn sich die Substanzen schlecht zerkleinern lassen, so daß man mit 1 g keine gute Durchschnittsprobe erhält, so wägt man 3—5 g ab, schließt mit 50—60 ccm Schwefelsäure unter Zusatz von 2—3 g Quecksilber auf, spült nach dem Erkalten in einen geeichten 300 ccm- oder 500 ccm-Kolben, kühlt ab, füllt zur Marke auf, schüttelt tüchtig um und destilliert 100 ccm in bekannter Weise ab.

δ) Asche und Sand wie bei Guanophosphaten.

8. Knochenmehle.

a) Rohes und gedämpftes Knochenmehl.

α) Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 105—110° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

β) Phosphorsäure. 10 g Substanz werden genau so aufgeschlossen und weiter behandelt wie Fischguano, Fleischmehl etc. (s. No. 7).

γ) Stickstoff. Der Stickstoff wird in 1 g Substanz nach der Kjeldahlschen Methode oder nach Gunning bestimmt (S. 381 u. 383).

δ) Asche, Glührückstand resp. organische Substanz und Sand. Um beurteilen zu können, ob ein Knochenmehl aus reinen Knochen hergestellt ist, sind noch folgende Bestimmungen vorzunehmen: 5 g Substanz werden im Platintiegel oder in einer kleinen Platinschale langsam verascht, die Asche nach dem Erkalten gewogen, mit kohlensaurem Ammoniak stark befeuchtet, bei 160—180° C. getrocknet und wieder gewogen. Dieser Rückstand wird als Glührückstand bezeichnet. Derselbe wird dann mit 20 ccm Salzsäure und wenig Wasser im Becherglase ½ Stunde gekocht, bis alles bis auf die sandigen Teile und Spuren unverbrannter Kohle in Lösung gegangen ist. Den unlöslichen Rückstand sammelt man auf dem Filter, wäscht mit kochendem Wasser aus, glüht und wägt. Die gefundene Menge wird nach Abzug der Filterasche als Sand in Rechnung gestellt. Der höchste zulässige Sandgehalt beträgt 9 Proz.; ist mehr vorhanden, so ist auf absichtlichen Zusatz zu schließen.

Der Glührückstand minus Sand gibt die Knochenerde.

Die organische Substanz wird aus der Differenz berechnet: 100 minus (Wasser + Sand + Knochenerde) = organische Substanz.

Als Zusatz zu Knochenmehlen werden zuweilen die minderwertigen, an Eisenoxyd reichen Phosphorite verwendet; um diese nachzuweisen, versetzt man, wie Lorentz (Centralbl. f. Agrik. 1889, S. 89) empfohlen hat, 30 g des zu prüfenden Knochenmehles in einem Becherglase mit 10 bis 15 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1), rührt mit einem Glasstabe um und deckt darauf schnell ein Uhrglas darüber, auf dessen Unterseite ein Wasser-

:opfen sich befindet. Erhält der Tropfen infolge eines Fluorgehaltes er Substanz einen deutlich weißen Rand, dessen Breite allmählich zuimmt, und der eine zarte schneeartige Struktur zeigt, so ist die Anresenheit mineralischer Phosphate sicher erwiesen.

Auch Gips wird häufig verwendet, um bei lagernden, sich zeretzenden Knochen das Ammoniak zu binden. Da das Knochenmehl ur geringe Mengen von Schwefelsäure enthält, so ist ein Gipszusatz n einer starken Schwefelsäurereaktion zu erkennen.

Der Zusatz von Sägespänen wird am leichtesten durch Schwefeläure oder durch das Mikroskop nachgewiesen; die erstere färbt Sägespäne chwarz, während die organische Substanz der Knochen nicht gefärbt wird.

Steinnußspäne, welche ebenfalls zur Verfälschung des Knochenaehles benutzt werden, kann man sehr leicht durch das Mikroskop achweisen.

ε) Haut und Hornbestandteile. 10 g der Originalsubstanz les Knochenmehles werden in einem Glaszylinder von ca. 120 ccm Inhalt tüchtig und wiederholt mit ca. 100 ccm Chloroform durchgeschüttelt; nach kurzem Stehenlassen kann man das sich oben ansammelnde Hornmehl etc. mittels eines kleinen Löffels bequem auf ein trocknes Filter bringen, ohne daß das unten am Boden des Zylinders befindliche Knochenmehl aufgerührt wird. Man rührt dann nochmals um, läßt wieder stehen und schöpft ab, bis sich kein Hornmehl an der Oberfläche des Chloroforms mehr ansammelt. Das Filter nebst Inhalt wäscht man mit Äther aus, trocknet bei 90—100° C. und wägt. In der gesamten Menge des getrockneten Hornmehles bestimmt man dann den Stickstoff nach der Kjeldahlschen Methode.

ζ) Kohlensäure. Diese wird wie in Mineralphosphaten (S. 423) bestimmt.

η) Fette. Um festzustellen, ob ein Knochenmehl aus entfetteten oder unentfetteten Knochen hergestellt ist, muß auch der Fettgehalt bestimmt werden; man trocknet hierzu 5 g der feingemahlenen Substanz im Trockenschrank bei 110° bis zum konstanten Gewicht, mischt mit ca. 10 g ausgewaschenem und ausgeglühtem Sand und extrahiert mit Äther in bekannter Weise.

ϑ) Feinheitsgrad. Bei der Beurteilung des Düngewertes der Knochenmehle ist auch der Grad der Feinheit zu berücksichtigen; man bestimmt diesen, indem man 100 g des zu untersuchenden Knochenmehles durch Anwendung von 3 Sieben in 4 Portionen von verschiedener Feinheit teilt. Stohmann hat folgende Siebe vorgeschlagen: No. I hat auf 1 qcm 1089, No. II = 484 und No. III = 256 Maschen; derjenige Teil des Knochenmehles, welcher auf dem Siebe No. III zurückbleibt, wird als Mehl No. IV bezeichnet.

b) Aufgeschlossenes Knochenmehl.

α) Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden 3 Stunden bei 100° C. im Trockenschrank getrocknet.

β) Wasserlösliche Phosphorsäure. Wie in Superphosphaten S. 426.

γ) Gesamtphosphorsäure. Wie im rohen und gedämpften Knochenmehl S. 433.

δ) Stickstoff. 1 g Substanz wird nach Kjeldahl oder Gunning aufgeschlossen (S. 381 u. 383).

In den sogenannten halbaufgeschlossenen Knochenmehlen wird außer der Gesamtphosphorsäure und der wasserlöslichen Phosphorsäure meist noch die „citratlösliche" Phosphorsäure garantiert; dieselbe wird nach der Petermannschen Methode (S. 404) bestimmt.

9. Superphosphatgips.

α) Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 110° C. getrocknet.

β) Gesamtphosphorsäure. Wie bei den Guanophosphaten (S. 424).

γ) Wasserlösliche Phosphorsäure. Wie bei den Superphosphaten (S. 426).

δ) Freie Phosphorsäure. 10 g Substanz werden im getrockneten Zustande mit 500 ccm absolutem Alkohol oder Äther ½ Stunde im Schüttelapparat geschüttelt und die Lösung sofort filtriert. Vom Filtrate pipettiert man 50 ccm (= 1 g Substanz) in einen Erlenmeyerkolben, verdunstet den Alkohol, nimmt den sauren Rückstand mit ca. 50 ccm Wasser auf, fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamischung in bekannter Weise aus und filtriert, glüht und wägt wie gewöhnlich.

ε) Schwefelsäure, Sand. 5 g Substanz behandelt man in einem 500 ccm fassenden Kolben mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure und ca. 400 ccm Wasser 4—6 Stunden im Wasserbade bei ca. 50° C., läßt abkühlen, füllt zur Marke auf und filtriert. In 100 ccm des Filtrates bestimmt man die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum. Den ungelösten Rückstand wäscht man mit kochendem Wasser aus, trocknet das Filter, verascht und bringt den Rückstand nach Abzug der Filterasche als Sand in Rechnung.

10. Gips.

α) Feuchtigkeit. 5 g feingemahlene Substanz werden in einem Porzellan- oder Platintiegel über einer kleinen Flamme ¼ Stunde schwach geglüht; aus dem Gewichtsverlust wird der prozentische Wassergehalt berechnet.

β) Schwefelsäure und Sand. Wie oben beim Superphoshatgips.

γ) Kalk und Magnesia etc. 100 ccm der zur Bestimmung der chwefelsäure hergestellten Lösung erhitzt man in einem Becherglase, etzt vorsichtig so viel Ammoniak hinzu, daß ein hineingeworfes Stückhen Lackmuspapier eben anfängt sich zu bläuen, kocht bis zur Entrnung des Ammoniaks (vgl. jedoch Bd. I S. 274 u. 622) und filtriert.)er geringe Rückstand wird auf dem Filter mit kochendem Wasser usgewaschen, getrocknet, verascht geglüht und gewogen und nach Abug der Filterasche als $F_2O_3 + Al_2O_3$ in Rechnung gestellt.

Das eisenfreie Filtrat bringt man zum Kochen, fügt oxalsaures mmon im Überschuß zu, alsdann etwas Ammoniak und läßt 12 Stunden n einem warmen Orte stehen. Die über dem Niederschlage befindliche lare Flüssigkeit gießt man vorsichtig durch ein Filter, wäscht den Niederschlag mehrere Male durch Dekantieren auf dem Filter mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht — zuletzt 10 Minuten im Gebläse oder Rösslerschen Ofen — und wägt als Calciumoxyd (vgl. Bd. I S. 411).

Zur Magnesiabestimmung dampft man das Filtrat vom Calciumoxalatniederschlage auf ca. 100 ccm ein, versetzt mit Ammoniak und phosphorsaurer Natriumlösung im Überschuß, läßt 12 Stunden stehen und behandelt den Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia wie bei der Bestimmung der Phosphorsäure (S. 397; vgl. auch Bd. I S. 412).

Multipliziert man die Menge der erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia mit 0,3625, so erhält man die gesuchte Zahl für den Magnesiagehalt und kann hieraus den prozentischen Gehalt berechnen.

11. Salpeter.

a) Chilisalpeter[1]).

α) Feuchtigkeit. 5 g des zu untersuchenden und fein geriebenen Salpeters werden in einem Platintiegel über einer kleinen Flamme vorsichtig erhitzt, bis der Salpeter eben schmilzt, und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Das Erhitzen wird bei gleicher Temperatur wiederholt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

β) Stickstoff. Der Stickstoff im Chilisalpeter wird nach der Zink-Eisenmethode (S. 390) oder nach einer ähnlichen direkten Methode bestimmt. Die Ausführuug der indirekten Methode (Differenzmethode) ist unzulässig (Landw. Versuchsst. 1893, **42**, S. 130 u. 134).

γ) Sand. 10 g Substanz (feingerieben) löst man in heißem Wasser,

[1]) Vgl. Bd. I, S. 306.

filtriert durch ein über einem 500 ccm-Kolben stehendes Filter, wäscht das Filter mit heißem Wasser aus, verascht und wägt den Rückstand als Sand.

δ) Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Natron, Kali. Das Filtrat der unter γ erhaltenen Lösung wird nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt und gut gemischt. 50 ccm dienen zur Ermittelung des Chlorgehaltes — durch Titrieren oder Ausfällen mit Silberlösung — und weitere 50 ccm werden heiß mit Chlorbaryum versetzt, um die Schwefelsäure zu bestimmen.

Der Kalk wird in üblicher Weise mit oxalsaurem Ammoniak und die Magnesia durch phosphorsaures Natrium gefällt. Das Natron ergibt sich nach Bestimmung aller übrigen Bestandteile entweder gleich durch Rechnung oder dasselbe wird auf die Weise bestimmt, daß man 50 ccm obiger Lösung mit Schwefelsäure ansäuert, zur Trockne eindampft und den Rückstand glüht, bis das Gewicht konstant bleibt. Aus dem schwefelsauren Natrium — nach Abzug des schwefelsauren Calciums und Magnesiums — wird die Menge des Natrons durch Multiplikation mit dem Faktor 0,437 berechnet. Falls Kali vorhanden ist, wird dieses auf gewöhnliche Weise bestimmt und in Abrechnung gebracht.

ε) Perchlorat[1]). In den letzten Jahren sind nach Salpeterdüngungen öfter schädliche Wirkungen auf Pflanzen beobachtet worden, als deren Ursache B. Sjollema (Chem.-Ztg. 1896, **19**, 1002) Perchlorat erkannt hat. Neuere Beobachtungen über die große Empfindlichkeit des Roggens gegen Perchlorat beweisen, daß ein Perchloratgehalt von $1^1/_2$ Proz. im Chilisalpeter, welcher für andere Feldfrüchte unschädlich ist, bezüglich Roggen für bedenklich erklärt werden muß; es kann schon ein kleinerer Perchloratgehalt des Chilisalpeters ($^1/_2$ Proz.) unter Umständen dem Roggen gefährlich werden.

Perchlorat und Chlorat im Chilisalpeter ist zusammen nach der Glühmethode zu bestimmen (Beschl. d. XII. Hauptvers. d. landw. Versuchsst. 1898).

Loges (Landw. Versuchsst. 1898, **50**, 39) empfiehlt, den Salpeter unter Zusatz von wenig Alkalihydrat oder Karbonat zu glühen; man findet Chlor als Chlorid, Chlorat und Perchlorat. In der wässrigen Lösung wird dann das Chlor als Chlorid bestimmt und aus der Differenz der Gehalt an Perchlorat + Chlorat berechnet.

Soll das Chlorat besonders bestimmt werden, so erhält man 5 g Chilisalpeter mit 10 g ausgewaschenem (Cl-freiem) Zinkstaub und 150 ccm einer 1-proz. Essigsäurelösung eine halbe Stunde im schwachen Sieden und bestimmt im Filtrat Chlor als Chlorid und Chlorat.

---

[1]) Vgl. Bd. I, S. 320 u. Bd. II, S. 472 ff.

Förster (Chem.-Ztg 1898, 22, S. 357) mischt 10 g Salpeter mit 10 g chlorfreiem entwässerten Natriumkarbonat und glüht, bis die Schmelze sich nicht mehr bläht, sondern dünnflüssig geworden ist, was eine Zeit von höchstens 10 Minuten erfordert.

Nach Lösen der Schmelze in überschüssiger Salpetersäure wird das Gesamtchlor nach Volhard mit Rhodankalium titriert oder gewichtsanalytisch bestimmt.

Nach Blattner und Brasseur (Chem.-Ztg. 1898, 22, 589) mischt man 5 oder 10 g getrockneten und fein pulverisierten Salpeter mit 8 resp. 15 g reinem gebrannten Kalk, Kalkhydrat oder Calciumkarbonat und erhitzt in einem geräumigen Platin- oder Porzellantiegel ca. 15 Minuten auf der Flamme eines Bunsenbrenners. Nach dem Erkalten löst man in verdünnter Salpetersäure und bestimmt das Gesamtchlor nach einer der üblichen Methoden.

Bei Anwendung des Kalkhydrates verläuft die Operation unter den günstigsten Bedingungen, weshalb dieses sich hauptsächlich empfiehlt.

C. Gilbert (Method. z. Bestimm. des Perchlorats im Chilis. etc., Tübingen 1899) hat noch verschiedene andere Methoden (Glühen mit Pyrolusit u. s. w.) vorgeschlagen, auf welche ebenso wie auf die von Selkmann (Zsch. angew. Ch. 98, 101) hier nur verwiesen werden kann.

Zum qualitativen Nachweis des Perchlorats löst Sjollema (Chem.-Ztg. 1897, 21, 44) 100 g des zu untersuchenden Chilisalpeters in 500 ccm Wasser, setzt zu einem aliquoten Teile der Lösung feuchtes Silberoxyd im Überschuß hinzu und filtriert. Dann dampft er einen Teil des Filtrates zur Trockne ein und glüht. Der Glührückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mittels Silbernitratlösung auf Chlorid untersucht.

Fresenius und Bayerlein (Zsch. anal. Ch. 1898, 501) empfehlen, zum Nachweis von Perchlorat das Verfahren von M. van Breukeleveen in folgender Weise auszuführen: Ungefähr 10—20 g einer guten Durchschnittsprobe des Salpeters werden in der gleichen Menge Wasser unter Erwärmen gelöst und heiß filtriert. Von dem klaren Filtrat bringt man 4—6 Tropfen auf einen Objektträger, setzt ein paar Kryställchen Rubidiumchlorid hinzu, welche sich sehr rasch lösen, und färbt die Flüssigkeit durch Zumischen von wenig Kaliumpermanganatlösung deutlich weinrot. Hierauf wird die Flüssigkeit auf dem Objektträger über einer kleinen Flamme zum Verdunsten gebracht, bis sich am Rande etwa 4 mm breite Krystallkrusten bilden und beim Entfernen des Objektträgers von der Flamme in dem noch flüssigen Teil des Präparates kleine, einzelne Kryställchen entstehen. Man hört nun mit dem Erwärmen auf, bringt unter das Mikroskop und beobachtet das Fortschreiten der Krystallisation in dem innersten Teil des Präparates. Bei Anwesenheit

von Perchlorat finden sich neben den schön ausgebildeten farblosen Salpeterkrystallen tief rotviolett gefärbte Krystallindividuen von Rubidiumperchlorat in Form von schief abgestumpften Stäbchen, die oft sternförmig gruppiert sind, von an den beiden schmalen Seiten zugespitzten Rechtecken und zum weitaus größten Teil in äußerst charakteristischen Krystallskeletten.

b) Kalisalpeter[1]).

α) Feuchtigkeit, Stickstoff, Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia und Sand werden wie beim Chilisalpeter bestimmt.

β) Kali. 10 g der fein geriebenen Substanz löst man in 500 ccm Wasser und dampft 50 ccm der Lösung unter Zusatz von Salzsäure wiederholt zur Trockne ein, um das salpetersaure Kali in Chlorkalium umzuwandeln. Den Rückstand nimmt man dann mit Wasser auf, fällt die Salpetersäure mit Chlorbaryum, versetzt hierauf mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon u. s. w. und bestimmt das Kali als Kaliumplatinchlorid in bekannter Weise (S. 414).

12. Schwefelsaures Ammoniak[2]).

α) Feuchtigkeit. 5 g fein geriebene Substanz werden bei 110° C. im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

β) Stickstoff. 10 oder 20 g Substanz werden in 500 resp. 1000 ccm Wasser gelöst, 25 ccm der Lösung (= $^1/_2$ g Substanz) in einen Destillationskolben des Kjeldahlschen Apparates pipettiert, 3 g Magnesia usta (kohlensäurefrei) und 150 ccm Wasser zugefügt, in gewöhnlicher Weise das Ammoniak abdestilliert und in vorgelegter Schwefelsäure aufgefangen.

γ) Prüfung auf Reinheit. Das schwefelsaure Ammoniak ist auf schädliche Rhodanverbindungen durch Versetzen der Lösung mit Salzsäure und Eisenchlorid zu prüfen, worauf bei Vorhandensein von Rhodanammonium blutrote Färbung eintritt.

Auf Cyanverbindungen prüft man durch Versetzen der Lösung mit Natronlauge oder Kalilauge und Zufügen von Eisensulfat sowie Salzsäure und Eisenchlorid; Blaufärbung.

13. Kalisalze.

α) Feuchtigkeit. 5 g Substanz (feingerieben) werden in einem bedeckten Platintiegel einige Zeit vorsichtig über kleiner Flamme erhitzt, dann schwach geglüht (ca. 10 Min.), bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

---

[1]) Vgl. Bd. I, S. 545 u. Bd. II, S. 470 ff.

[2]) Vgl. auch den Abschnitt: „Gasfabrikation und Ammoniak“ in diesem Bande.

β) Kali. Zur Bestimmung des löslichen Kalis werden 10 g der durch ein 1 mm-Sieb gebrachten Substanz mit 400 ccm Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht, nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt, ein aliquoter Teil der Lösung (100 ccm) heiß mit Chlorbaryum versetzt, um die Schwefelsäure auszufällen, und dann mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak etc. behandelt wie S. 414 u. Bd. I S. 525 ff.

Im Kainit und Chlorkaliumsalzen, in denen neben Chloriden nur wenig schwefelsaure Salze vorhanden sind, kann das Kali auch nach der abgekürzten Methode bestimmt werden (s. S. 415).

γ) Kalk und Magnesia. 10 g Substanz löst man in einem 500 ccm-Kolben in verdünnter Salzsäure, füllt zur Marke auf, versetzt 100 ccm der Lösung mit Ammoniak bis zur starken alkalischen Reaktion, erhitzt und fügt dann oxalsaures Ammoniak im Überschuß zu, um den Kalk auszufällen. Nach 12-stündigem Stehen wird filtriert, geglüht (zuletzt im Gebläse) und das Calciumoxyd gewogen.

Im Filtrat fällt man durch Zusatz von phosphorsaurem Natrium und Ammoniak die Magnesia, läßt 12 Stunden stehen und filtriert, glüht und wägt als pyrophosphorsaure Magnesia.

δ) Chlor, Schwefelsäure, Sand werden in üblicher Weise bestimmt (s. S. 438 Chilisalpeter).

14. Düngergemische.

(Ammoniaksuperphosphate, Kalisuperphosphate, Kaliammoniaksuperphosphate, Salpetersuperphosphate.)

α) Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden im Trockenschrank drei Stunden bei 100° getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der Feuchtigkeitsgehalt in Prozenten berechnet.

β) Phosphorsäure. Die wasserlösliche, zurückgegangene oder citratlösliche und Gesamtphosphorsäure wird wie in den reinen Superphosphaten bestimmt (S. 426 ff.).

γ) Stickstoff. a) Der Stickstoff ist nur in Form von Ammoniak vorhanden.

Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Ammoniaksuperphosphaten und sonstigen Mischdüngern, in denen Stickstoff als Ammoniak garantiert wird, ist in einem aliquoten Teil der Lösung (= 1 g Substanz entsprechend), welche man durch Ausschütteln von 20 g Substanz in 1 Liter Wasser (wie bei der Superphosphatanalyse S. 426) gewinnt, mit MgO auszuführen (vgl. S. 386). Der so bestimmte Stickstoff ist als „wasserlöslicher" Ammoniakstickstoff zu bezeichnen. (Beschlüsse d. XII. Hauptvers. d. Verb. d. landw. Versuchsst. i. D. R. 1898.)

b) Der Stickstoff ist in Form von Salpetersäure vorhanden. Der Stickstoff wird nach Schlösing-Grandeau-Wagner (S. 387) oder nach einer der Reduktionsmethoden (S. 388 und 390) bestimmt.

c) Der Stickstoff ist in Form von Ammoniak- und Salpeterstickstoff vorhanden.

Soll der Ammoniakstickstoff und Salpeterstickstoff nicht getrennt bestimmt werden, so verfährt man nach einer der Reduktionsmethoden (S. 388 und 390), reduziert zunächst den Salpeterstickstoff und destilliert dann in gewöhnlicher Weise das gebildete Ammoniak ab; man erhält auf diese Weise Ammoniak + Salpeterstickstoff. Bestimmt man dann durch Destillation mit Magnesia usta den Ammoniakstickstoff nach S. 386, so kann man aus der Differenz auch den Gehalt an Salpeterstickstoff feststellen.

d) Der Stickstoff ist in Form von Ammoniak, Salpeterstickstoff und organischem Stickstoff vorhanden.

Der Gesamtstickstoff wird nach Jodlbaur oder Förster bestimmt (S. 384 und 385). Sollten alle 3 Formen von Stickstoff getrennt bestimmt werden, so stellt man nach der oben angegebenen Weise noch den Gehalt an Ammoniak- und Salpeterstickstoff fest und berechnet die Menge des organischen Stickstoffs aus der Differenz: Gesamtstickstoff minus (Ammoniak- + Salpeterstickstoff).

δ) Kali. Zur Bestimmung des löslichen Kalis werden 10 g der fein zerriebenen Substanz mit 400 ccm Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht, nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. Von dem Filtrate werden 100 ccm zur Bestimmung des Kalis heiß mit Chlorbaryumlösung versetzt, um die Schwefelsäure auszufällen, und dann mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak in bekannter Weise weiter behandelt (s. S. 414).

III. Anhang.

Vorschriften für Untersuchung der Fabrikate und Rohmaterialien der Düngerfabrikation im internationalen Großhandel

(vereinbart von der Internationalen Kommission für die Analyse der Kunstdünger und Futtermittel am V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie, Berlin 1903[1]).

Probenahme.

1. Unvorschriftsmäßige **Proben sind** seitens der Untersuchungsstationen zurückzuweisen, resp. ist dies auf den Untersuchungsattesten zu vermerken.

[1]) Mitgeteilt von Dr. M. Ullmann, Hamburg-Horn.

2. Vorschriftsmäßige Proben sind nur solche, welche auf der letzten Bahn- oder Schiffsstation bei der Entladung in Gegenwart von Zeugen beider Parteien, oder durch einen vereideten Sachverständigen unter Beobachtung nachfolgender Vorschriften genommen sind.

3. Bei Fabrikaten ist aus jedem zehnten Sack, bei loser Verladung von mindestens 10 verschiedenen Stellen Probe mittels Probestechers zu nehmen.

4. Bei Rohmaterialien, die in Schiffsladungen ankommen, wird jedes fünfzigste Entladungsgefäß (also 2 Proz.) auf den Probehaufen gestürzt und wird davon nach der ersten Feinung auf mindestens Haselnußgröße Probe genommen zur Wasserbestimmung, von dem ganz gefeinten Material wie bei Fabrikaten zur Gehaltsbestimmung.

5. Die Proben müssen lose in feste, reine und völlig trockene Glasgefäße geschüttet werden und ca. 300 g Gewicht haben.

6. Es sind mindestens je 3 Proben zu ziehen und luftdicht mit den Siegeln der Probenehmer zu verschließen.

7. Die Etikette ist mit denselben Siegeln zu befestigen und mit der Namensunterschrift der Probenehmer zu versehen.

8. Die Proben sind an einem kühlen, dunklen und trockenen Orte aufzubewahren.

9. Bei Substanzen von ungleicher Zusammensetzung muß der Füllung der Probeflaschen eine genügende Zerkleinerung und Mischung vorangehen.

Vorbereitung der Proben.

a) Trockene Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und dann gemischt werden.

b) Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung mit der Hand zu beschränken.

c) Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweise der Identität der Wassergehalt bestimmt werden.

d) Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muß sowohl in der feinen wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umgerechnet werden.

Analysenmethoden.

I. Wasserbestimmung.

Es werden 10 g Substanz angewandt; das Trocknen erfolgt bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht; bei Gips enthaltenden Substanzen drei Stunden lang.

Für Kalisalze gelten die Bestimmungen des Verkaufssyndikats der Kaliwerke zu Leopoldshall-Staßfurt.

II. Bestimmung des Unlöslichen.

Es werden 10 g Substanz angewandt:

a) bei Lösung in Mineralsäuren nach Unlöslichmachung der SiO_2 der Rückstand geglüht.

b) bei Lösung in Wasser der Rückstand bei 100° C. bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

III. Bestimmung der Phosphorsäure.

A. Herstellung der Lösungen.

1. Bei wasserlöslicher Phosphorsäure werden 20 g Substanz in einer Literflasche mit ca. 800 ccm Wasser 30 Minuten lang ausgeschüttelt und dann bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösungen von sogenannten Doppelsuperphosphaten müssen vor Fällung der Phosphorsäure unter Zusatz von Salpetersäure gekocht werden, um vorhandene Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure umzuwandeln. Auf 25 ccm Lösung des Superphosphates sind 10 ccm konz. Salpetersäure zu verwenden.

NB. Soll in Superphosphaten der Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure ermittelt werden, so hat dies nach Petermann zu geschehen.

2. Bei Gesamt-P_2O_5 werden 5 g Substanz mit Königswasser[1]) oder 20 ccm Salpetersäure und 50 g konz. Schwefelsäure 30 Minuten lang gekocht und auf 250 ccm aufgefüllt.

3. Bei Thomasphosphat: Phosphorsäure[2])

a) zitronensäurelösliche Phosphorsäure.

Es werden 5 g Substanz angewandt und in einem 500 ccm-Kolben, welcher zur Verhütung des Festsetzens der Substanz mit 5 ccm Alkohol beschickt ist, mit 2-proz. Zitronensäurelösung[3]) $^1/_2$ Stunde in einem Rotierapparat mit 30—40 Touren per Minute bei $17^1/_2$° C. ausgeschüttelt.

b) Gesamt-Phosphorsäure[4]).

Es werden 10 g Substanz angewandt und in einem 500 ccm-Kolben

---

[1]) Siehe Schlußtabelle S. 446.

[2]) Thomasphosphatmehle, in denen dem Augenscheine nach noch gröbere Teile vorhanden sind, werden durch ein 2 mm-Sieb abgesiebt, die auf dem Siebe verbleibenden etwa zusammengeballten Teile durch leichtes Zerdrücken auf dem Sieb verteilt. Die Bestimmung der Phosphorsäure wird in dem durch das Sieb gefallenen Teile ausgeführt, das Ergebnis unter Berücksichtigung der groben Teile berechnet.

[3]) Siehe Schlußtabelle S. 446.

[4]) Soll eine Feinmehlbestimmung ausgeführt werden, so ist ein Sieb von 0,17 mm Maschenweite (No. 100, Amandus Kahl, Hamburg) anzuwenden.

mit einigen (ca. 5) ccm Wasser durchfeuchtet, sodann mit 50 ccm konz. Schwefelsäure 30 Minuten lang unter häufigem Umschwenken gekocht und bis zur Marke aufgefüllt.

B. Untersuchung der Lösungen.

1. Molybdänmethode, nach Fresenius und P. Wagner.
2. Citratmethode.
3. Freie Säure.

a) Für Gesamtmenge der freien Säuren: Die wäßrige Lösung A. 1. wird mit Methylorange versetzt und mit Natronlauge titriert.

b) Für freie Phosphorsäure in alkoholischer Lösung auf gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen.

Die angewandte Methode ist anzugeben.

IV. Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde.

Diese hat nach der Methode von Eugen Glaser unter Berücksichtigung der Verbesserungen von R. Jones oder, sofern es sich um die Bestimmung der Tonerde handelt, nach Henri Lasne zu erfolgen. Die befolgte Methode ist anzugeben.

V. Bestimmung des Stickstoffs.

1. Salpeterstickstoff. Es ist nur die Anwendung direkter Methoden zulässig.

a) Reduktionsmethoden nach Böttcher[1]), Ulsch, Devarda und Kjeldahl-Jodlbaur.

b) Gasvolumetrische Methoden:
Lunge, Schlösing-Grandeau.

2. Ammoniakstickstoff. Die Bestimmung hat durch Destillation mit Magnesia zu erfolgen; bei Ammoniaksuperphosphaten ist die sub III. A. 1. angeführte Lösung zu benutzen.

3. Gesamtstickstoff. Dieser ist bei Gegenwart von Nitraten nach Kjeldahl-Jodlbaur zu ermitteln.

4. Organischer Stickstoff. Die Bestimmung hat bei Abwesenheit von Nitraten und Ammoniaksalzen nach Kjeldahl oder durch Verbrennung mit Natronkalk zu erfolgen.

VI. Bestimmung des Kalis.

Diese hat mittels Platinchlorid oder Überchlorsäure zu erfolgen. Die benutzte Methode ist anzugeben.

---

[1]) Früher auch als Kühnsche Methode bezeichnet. Die landw. Versuchsstationen Bd. 41 (1892), S. 165, 370.

VII. Bestimmung von Kalk und Magnesia.

Diese kann bei Düngekalk und Kalkmergel durch die Titrationsmethode Tacke[1]) oder nach üblicher Methode gewichtsanalytisch erfolgen. Die befolgte Methode ist anzugeben.

VIII. Tabelle für eine einheitliche Nomenklatur chemischer Reagentien und Apparate.

No.	Bezeichnungen	Spez. Gewichte und Gehalte.
1	Schwefelsäure. . . .	1,40 = 50 Tl. H_2SO_4
2	Konz. Schwefelsäure .	1,84 = 100 - -
3	Salpetersäure. . . .	1,20 = 32 - HNO_3
4	Konz. Salpetersäure .	1,52 = 100 - -
5	Salzsäure	1,12 = 24 - HCl
6	Konz. Salzsäure . . .	1,20 = 39 - -
7	Ammoniak	0,96 = 10 - NH_3
8	Konz. Ammoniak . .	0,91 = 25 - -
9	Königswasser	1,12 = 3 - Salzsäure 1,20 = • 1 - Salpetersäure
10	Zitronensäure. . . .	20 g reine krystallis. Säure per 1 Liter
11	Rotierapparat . . .	30—40 Umdrehungen per 1 Minute
12	Schüttelapparat . . .	150 Touren per 1 Minute

[1]) Siehe Landw. Versuchsstationen Bd. III, S. 76, Bd. IV, S. 8.

Futterstoffe.

Von

Dr. F. Barnstein, Möckern.

1. Untersuchung der Kraftfuttermittel.

Die *Probenahme.* Bei Ölkuchen hat die Probenahme in der Weise zu erfolgen, daß mehrere ganze Kuchen an verschiedenen Stellen der Partie entnommen, dieselben sodann in etwa walnußgroße Stücke zerschlagen werden und aus der so zerkleinerten Masse nach ihrer gründlichen Mischung die Analysierprobe gezogen wird.

Bei Körnern, Mehlen, Kleien u. dgl. geschieht die Probenahme, sofern die Futtermittel in Säcke verpackt sind, am besten vermittelst eines Probestechers, welcher in die liegenden Säcke in verschiedene Schichten einzuführen ist.

Es ist auch zulässig, eine Anzahl Säcke zu stürzen, auf reiner Unterlage deren Inhalt zu mischen und von verschiedenen Stellen des Haufens die Untersuchungsprobe mittels einer Schaufel oder eines Probestechers zu entnehmen.

Bei Rohmaterialien, die in Schiffsladungen ankommen, wird jedes fünfzigste Entladungsgefäß (also 2 Proz.) auf den Probehaufen gestürzt und davon nach der ersten Feinung auf mindestens Haselnußgröße Probe genommen.

Von dem erhaltenen Durchschnittsmuster sind 100—200 g mittels einer geeigneten Mühle so weit zu zerkleinern, daß das Mehl durch ein 1 mm-Sieb geschlagen werden kann. Bei einigen Futtermitteln, namentlich Palmkernmehl, ist eine noch weitergehende Mahlung erwünscht. Man erreicht dieselbe mittels der Dreefsschen Mühle, die nach den Angaben von Märcker vom Mechaniker Dreefs in Halle konstruiert worden ist.

Bei der chemischen Untersuchung der Futtermittel sind die Bestimmungen von Wasser, Fett, Protein, Asche, Rohfaser und stickstofffreien Extraktstoffen von besonderer Wichtigkeit.

Die ***Wasserbestimmung*** geschieht für die Zwecke der Handelsanalyse hinlänglich genau, wenn ca. 5 g des Futtermehles in kleinen, etwa 6 cm hohen Bechergläschen von ca. 3 cm Durchmesser 3 Stunden im Wassertrockenschrank bei 95—100° erhitzt werden. Man läßt darauf im Exsikkator erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust.

Das Trocknen der Futtermittel nach der hier angeführten Methode darf weder bei höherer Temperatur als 95—100° erfolgen, noch soll dasselbe wesentlich länger als 3 Stunden fortgesetzt werden, namentlich wenn die Trockensubstanz zur Fettbestimmung benutzt werden soll; es würde sonst einerseits eine Oxydation des Fettes (besonders bei Mohn- und Leinkuchenmehlen), andrerseits eine teilweise Verflüchtigung desselben (bei Schlempen, Leinkuchenmehl) zu befürchten sein.

Handelt es sich darum, den Wassergehalt der Substanz ganz genau festzustellen, so erhitzt man die Futtermittel bei 100—102° in sogenannten Liebigschen Enten im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom, welchen man zuvor durch ein Trockensystem geleitet hat, bis zur Gewichtskonstanz.

Zur ***Fettbestimmung*** füllt man die nach den vorstehenden Angaben vorgetrocknete Substanz in Papierhülsen (von Schleicher und Schüll, Düren), schließt die Hülse durch einen Bausch von entfetteter Watte und bringt sie sodann in einen Soxhletschen Extraktionsapparat, den man mit einer genügenden Menge Äther beschickt und im Wasserbad bis zum lebhaften Sieden des Äthers erwärmt. Die Extraktion ist in spätestens 12 Stunden beendet. Man destilliert sodann den Äther ab, trocknet den Rückstand 1—2 Stunden im Wassertrockenschrank und wägt nach dem Erkalten. — Falls auf die Feststellung des Wassergehalts kein Gewicht gelegt wird, kann die im Schiffchen abgewogene lufttrockene Substanz direkt in die Extraktionshülsen eingeführt und mit diesen 3 Stunden getrocknet werden.

Nach den auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie, Berlin 1903, getroffenen Bestimmungen ist als Extraktionsmittel für Fett ausschließlich von Wasser und Alkohol befreiter Äther zu benutzen.

Es muß bemerkt werden, daß der als „Fett" bezeichnete Ätherextrakt nicht nur aus Neutralfetten und Fettsäuren besteht, sondern auch andere nicht fettartige Stoffe (Farbstoffe, wachsartige Verbindungen, organische Säuren, Kohlenwasserstoffe etc.) enthält.

C. Beger hat festgestellt (Chem.-Ztg. 1902, S. 112), daß bei einigen Futterstoffen (besonders bei Kleber, sodann auch bei Malzkeimen, Biertrebern, Mohnkuchen, Schlempe, Fleischmehl) das Fett durch direkte Extraktion mit Äther nicht vollständig herausgezogen werden kann, und schlägt deshalb vor, den Fettgehalt dieser Futterstoffe namentlich bei wissenschaftlichen Versuchen nach dem Verfahren von Dormeyer zu

bestimmen. Hiernach werden 3—5 g Substanz mit 1 g Pepsin (von Merck), 480 ccm Wasser und 20 ccm 25-proz. Salzsäure bei 37—40° während 24 Stunden der Verdauung ausgesetzt, das Unlösliche abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und mit Äther extrahiert. Das Filtrat wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand dem Extrakt des Unlöslichen beigefügt. Die Filtration der Pepsinlösung erfolgt mittels Saugpumpe durch die mit Papierfilter und fein gezupften Asbest belegte Siebplatte eines Porzellantrichters.

Für die Beurteilung des ***Frischezustandes*** der Ölkuchen und Ölkuchenmehle ist es erwünscht, den Gehalt derselben an freien Fettsäuren zu kennen. In der Mehrzahl der Fälle genügt es, den bei der Fettbestimmung erhaltenen Ätherextrakt in Äther aufzulösen und die darin enthaltenen Fettsäuren durch Titration mit alkoholischer $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge zu ermitteln. Man wähle Phenolphtalein als Indikator und titriere bis zur bleibenden Rotfärbung (1 ccm $^1/_{10}$ N.-L. = 0,0282 g Ölsäure).

Da beim Trocknen der Futtermittel und des Ätherextrakts die freien Fettsäuren sich zum Teil verflüchtigen oder durch Aufnahme von Sauerstoff Oxydationsverbindungen des Fettes entstehen können, so ist für genauere Bestimmung der Fettsäuren das nicht getrocknete Futtermittel zu verwenden. Zu diesem Zwecke werden 10 g mit 100 ccm Äther 3 Stunden digeriert (bei Verwendung eines Schüttelapparates nur $^1/_2$—1 Stunde) und 25 ccm des erhaltenen Ätherauszuges wie oben titriert.

Die zuletzt angeführte Methode der Fettsäurebestimmung ist besonders bei Palmkern- und Kokoskuchenmehl, sowie bei allen länger gelagerten Futtermitteln angezeigt.

Zur Bestimmung des ***Rohproteins*** wird der Stickstoffgehalt der Futtermittel nach der Methode von Kjeldahl oder Gunning-Atterberg, wie unter „Düngemittel“, Seite 380 ff. beschrieben, festgestellt. Zur Aufschließung verwendet man von den Ölkuchenmehlen 1 g, von Kleien, Trebern, Schlempen ca. 1,5 g Substanz. Von sehr stickstoffreichen Futtermitteln, wie Fleischmehl, Kleber etc., schließt man 2—3 g mit ca. 30—40 ccm Schwefelsäure unter Zusatz von etwa 1 g Quecksilber auf, verdünnt mit Wasser, füllt nach dem Erkalten auf 500 auf und bestimmt in 100 ccm den Stickstoffgehalt. Einige Futtermittel, wie Schlempen, Treber, Kleien, pflegen anfänglich beim Aufschließen mit phosphorsäurehaltiger Schwefelsäure stark zu schäumen. In solchen Fällen ist es rätlich, vor Beginn des Erhitzens eine geringe Menge Paraffin — ein linsengroßes Stück genügt vollständig — in den Aufschlußkolben zu bringen.

Die erhaltene Stickstoffmenge wird mit 6,25 multipliziert und das Produkt als „Rohprotein“ bezeichnet. Die Multiplikation mit 6,25

gründet sich auf die Annahme, daß das Pflanzeneiweiß 16 Proz. Stickstoff enthält. Man hat jedoch gefunden, daß der Stickstoffgehalt höher liegt (zwischen 16,38—18,73 Proz.) und sind demgemäß verschiedene Faktoren in Vorschlag gebracht worden, deren Produkt den Proteingehalt genauer zum Ausdruck bringen würde; bis jetzt sind dieselben aber noch nicht in Aufnahme gekommen.

Die als „Rohprotein“ bezeichneten stickstoffhaltigen Stoffe bestehen hauptsächlich aus Eiweiß, Amidstoffen, Alkaloiden etc. Für die Untersuchung der Futtermittel ist namentlich die Bestimmung des Eiweißes von Wichtigkeit, welche nach folgender von Stutzer gegebenen Vorschrift ausgeführt wird. 1—2 g des Futtermittels werden in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser übergossen, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt bezw., bei stärkemehlhaltigen Stoffen, 10 Minuten im kochenden Wasserbad erwärmt, dann mit 0,3—0,4 g aufgeschlämmtem Kupferoxydhydrat[1]) versetzt, nach dem Erkalten filtriert, der Filterrückstand mit Wasser ausgewaschen und samt Filter nach der Kjeldahlschen Methode mit phosphorsäurehaltiger Schwefelsäure unter Zusatz von etwa 1 g Quecksilber aufgeschlossen und der Stickstoff abdestilliert. Der geringe Stickstoffgehalt des Filters kann meist vernachlässigt werden.

Enthält die Substanz Alkaloide, so hat man sie vor der Behandlung mit Kupferoxyd zunächst mit 100 ccm absolutem Alkohol, welchen man mit einigen Tropfen konzentrierter Essigsäure angesäuert hat, 10 Minuten im Wasserbad zu digerieren, darauf die alkoholische Flüssigkeit nach dem Absetzen des Ungelösten vorsichtig durch ein Filter abzugießen, so daß von dem Bodensatz nichts oder nur sehr wenig auf das Filter kommt. Darauf wird der Rückstand mit 100 ccm Wasser versetzt, und wie oben angegeben, weiter behandelt. Bei denjenigen Futtermitteln, welche reich an phosphorsauren Alkalien sind (Ölkuchenmehle, Kleien), fügt man zur Abkochung vor dem Zusatz des Kupfer-

[1]) Dasselbe wird nach folgender Vorschrift bereitet:

100 kg Kupfervitriol werden in 5 l Wasser gelöst, die Lösung mit 2,5 g Glyzerin und darauf so lange mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Der Niederschlag von Kupferoxydhydrat wird abfiltriert, darauf wieder mit Wasser, welches pro 1 5 g Glyzerin gelöst enthält, aufgeschlämmt und durch wiederholtes Dekantieren und Filtrieren von Alkali vollständig befreit. Der Filterrückstand wird sodann wieder mit Wasser, dem man 10 Proz. Glyzerin zugesetzt hat, angerieben und mit dieser Mischung so weit verdünnt, daß der Brei mit einer Pipette aufgesogen werden kann. Man bestimmt sodann den Kupfergehalt durch Eintrocknen eines abgemessenen Volumens und Glühen des Rückstandes. Die Verdünnung wählt man zweckmäßig so, daß 20 oder 25 ccm des Kupferoxydbreis die oben angegebene Menge von Kupferoxydhydrat enthalten.

ıxydbreis 1 ccm Alaunlösung (1 : 10) hinzu. Hierdurch wird das Kali ın Schwefelsäure gebunden und dadurch unfähig gemacht, Eiweißstoffe ıufzulösen und der Ausfällung zu entziehen.

Um den Zusatz von Alaunlösung, sowie die langwierige Darstel.ung des Kupferoxydbreis zu ersparen, ist vom Referenten eine in ihren Grundzügen von O. Kellner angegebene Methode der Eiweißbestimmung ausgearbeitet worden, welche von der Stutzerschen sich dadurch interscheidet, daß nicht fertiges Kupferoxdhydrat hinzugefügt, sondern dasselbe in der eiweißhaltigen Flüssigkeit erzeugt wird. Zu der mit Wasser gekochten bezw. mit heißem Wasser digerierten Substanz werden zunächst 25 ccm einer Kupfersulfatlösung hinzugegeben, die pro 1 Liter 60 g $Cu SO_4 + 5 H_2 O$ enthält. Darauf fügt man langsam unter Umrühren 25 ccm verdünnte Natronlauge (12,5 : 1000) hinzu, läßt absitzen und verfährt im übrigen wie bei Stutzer. Die Konzentration von Kupfervitriollösung und Natronlauge ist so gewählt, daß nicht alles Kupfer durch die Lauge ausgefällt wird, während der entstehende Niederschlag ebensoviel wirksames Kupferoxydhydrat enthält, als nach der Stutzerschen Methode angewandt wird.

Als ein Vorzug der Methode verdient hervorgehoben zu werden, daß der Niederschlag sich rascher und vollständiger abzusetzen pflegt wie bei Stutzers Verfahren. Die nach beiden Untersuchungsmethoden erhaltenen Zahlen stimmen bei den meisten Futtermitteln überein; nur bei denjenigen vegetabilischen Stoffen, welche Alkaloide oder sonstige Stickstoffverbindungen von basischem Charakter (Amide und Säureamide) enthalten, wird nach der zuletzt erwähnten Methode eine geringe Menge Stickstoff mehr ausgefällt als nach Stutzer (nach Untersuchungen des Referenten höchstens 0,2 Proz. N.). Näheres hierüber siehe Landw. Vers. Stat. **54**, S. 327.

Zur Bestimmung des ***verdaulichen Proteins*** wird die von Stutzer eingeführte, von Kühn und Kellner verbesserte Methode der Verdauung durch sauren Magensaft angewandt.

Die Bereitung der Verdauungsflüssigkeit geschieht nach folgender Vorschrift:

Die Schleimhaut von 10 Schweinemagen wird mit der Schere in feine Streifen zerschnitten, mit 49 Liter Wasser und 1 Liter $12^1/_2$-proz. Salzsäure übergossen und unter öfterem Umschütteln 2—3 Tage im kühlen Raume digeriert. Die Flüssigkeit wird hierauf durch ein Flanellsäckchen abgegossen und schließlich durch ein doppeltes Faltenfilter filtriert. Zur Konservierung fügt man der Verdauungsflüssigkeit $^1/_2$ Proz. Chloroform hinzu und bewahrt sie in verschlossenen Gefäßen im Dunkeln auf.

Zur Verdauung werden 2 g der zu untersuchenden Substanz mit 500 ccm Verdauungsflüssigkeit übergossen und in einem Wasserbade

(oder Brutschrank) auf 37—38° erwärmt. Nach ca. 12 Stunden werden 10 ccm einer $12^1/_2$-proz. Salzsäure zugesetzt, ebenso nach 24 Stunden und 36 Stunden, so daß der Gehalt der Flüssigkeit an Salzsäure nach dieser Zeit 1 Proz. beträgt. Nach weiteren 12 Stunden filtriert man die Verdauungsflüssigkeit von der nicht gelösten Substanz ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und bestimmt den Gehalt an unverdautem Stickstoff, indem man die Substanz samt Filter (dessen Stickstoffgehalt bekannt sein muß) mit 30 ccm Schwefelsäure nach **Kjeldahl** (S. 380) verbrennt. Es ist auch gestattet, die Hälfte der in Anwendung kommenden Salzsäure bei Beginn der Verdauung, die andere Hälfte nach 24 Stunden hinzuzugeben. Während der Verdauung ist häufig umzurühren und die Verdauungsflüssigkeit durch Bedecken des Gefäßes vor Verdunstung zu bewahren.

K. **Wedemeyer** hat ein Verfahren mitgeteilt, bei welchem der Magensaft durch käufliches Pepsin ersetzt wird (Vers.-Stat. 1899, S. 375). Das Pepsin muß der Forderung des deutschen Arzneibuches III entsprechen, welche lautet, wie folgt: „Von einem Ei, welches 10 Minuten im kochenden Wasser gelegen hat, wird das erkaltete Eiweiß durch ein zur Bereitung von grobem Pulver bestimmtes Sieb gerieben. 10 g dieses zerteilten Eiweißes werden mit 100 ccm warmem Wasser von 50° und 10 Tropfen Salzsäure (25 Proz.) gemischt und dann 0,1 g Pepsin hinzugefügt. Wird dann das Gemisch unter wiederholtem Durchschütteln eine Stunde bei 45° stehen gelassen, so muß das Eiweiß bis auf wenige weißgelbliche Häutchen verschwunden sein.“ Löst sich das Pepsin in 0,5-proz. Salzsäure nicht ganz klar auf, so ist zu filtrieren.

Zur Ausführung der Verdauung gibt **Wedemeyer** folgende Vorschrift:

„2 g des Futtermittels werden in einem Becherglase mit 490 ccm einer klaren Lösung übergossen, welche 1 g Pepsin und 10 ccm 25-proz. Salzsäure enthält. Das Glas wird mit einer Platte bedeckt und bei 37—40° unter häufigem Umrühren 48 Stunden digeriert. Nach 24 Stunden werden dann nochmals 10 ccm 25-proz. Salzsäure hinzugefügt und dadurch der Salzsäuregehalt auf 1 Proz. gebracht. Nach Beendigung der Verdauung wird die ungelöste Substanz auf einem Filter von bekanntem Stickstoffgehalt gesammelt und mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und darauf mit Alkohol, zuletzt mit Äther erschöpfend ausgewaschen. Die ungelöste Substanz zusammen mit dem Filter dient dann zur Stickstoffbestimmung.“

Einige Futtermittel, wie die Rückstände der Umbelliferensamen (Kümmel, Anis, Koriander, Fenchel) müssen längere Zeit (84 Stunden) mit Magensaft oder Pepsinlösung digeriert werden (Vers. Stat. Bd. 44, S. 188 u. ff.).

Die Bestimmung der ***Rohfaser*** wird nach einer von Henneberg und Stohmann angegebenen Vorschrift (Weender-Methode) wie folgt ausgeführt.

3,4 g Substanz (entsp. ca. 3 g Trockensubstanz) werden in einer Porzellanschale (sog. Rohfaserschale, bei welcher das Niveau von 200 ccm Flüssigkeit durch eine eingebrannte Marke angegeben ist) mit 50 ccm 5-proz. Schwefelsäure und 150 ccm Wasser unter Ersatz des verdunstenden Wassers $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Darauf läßt man absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit in ein Becherglas und kocht den Rückstand $^1/_4$ Stunde lang mit destilliertem Wasser, gießt nach dem Absetzen in dasselbe Becherglas ab und wiederholt das Verfahren noch einmal. Die im Becherglas gesammelte Flüssigkeit überläßt man zur Sedimentierung mitgerissener Rohfaserteilchen einige Zeit der Ruhe; darauf hebert man den größten Teil derselben ab, ohne den Bodensatz aufzurühren, und gießt den Rest zusammen mit dem Inhalt der Porzellanschale durch ein Filter. Der Filterrückstand wird durch Aufgießen von heißem Wasser flüchtig ausgewaschen und sodann mit 200 ccm $1^1/_4$-proz. Kalilauge in die Schale zurückgespült; darauf wird wieder $^1/_2$ Stunde und zweimal mit Wasser je $^1/_4$ Stunde gekocht, das Ungelöste quantitativ auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, heißem Alkohol und Äther erschöpfend ausgewaschen, getrocknet und im verschlossenen Wägegläschen sofort gewogen.

Für die Bestimmung der Rohfaser in den Umbelliferensamenrückständen nach der Weender-Methode ist nach den Untersuchungen von Uhlitzsch eine vorherige gründliche Entfettung unbedingt erforderlich.

Ein Verfahren der Rohfaserbestimmung, welches weit rascher zum Ziele führt als die Weender-Methode, ist von Gabriel (Zsch. f. physiol. Chem. Bd. 16, S. 270) beschrieben worden. Er vereinigt zwei von Lange und Hönig angegebene Rohfaserbestimmungsmethoden, indem er 2 g Substanz mit 60 ccm Glyzerinkalilauge (33 g Ätzkali in 1 Liter Glyzerin gelöst) in einem Erlenmeyerkolben bis auf 180° erhitzt, auf 140° abkühlen läßt, den Inhalt des Kolbens in eine Schale mit 200 ccm siedenden Wassers gießt, nach Umrühren und Absitzen des Niederschlags die Flüssigkeit durch einen mit Leinwand überspannten Heber abzieht und den Niederschlag zweimal mit 200 ccm Wasser, zuletzt unter Zusatz von 5 ccm 25-proz. Salzsäure aufkocht. Darauf wird derselbe auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Sowohl die nach der Weender-Methode, wie die nach dem Gabrielschen Verfahren dargestellte Rohfaser ist nicht reine Cellulose, sondern enthält neben asche- und stickstoffhaltigen Bestandteilen eine

gewisse Menge von Pentosanen, welche bei genaueren Untersuchungen gesondert bestimmt und in Abzug gebracht werden müssen.

Von König ist ein Verfahren ausgearbeitet worden, welches eine fast pentosanfreie Rohfaser liefert. Es wird, wie folgt, beschrieben (Zsch. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, S. 3 u. ff.).

Je 3 g lufttrockene (d. h. 5—14 Proz. Wasser enthaltende) Substanz werden in eine trockene Porzellanschale von 500 ccm Inhalt gebracht, mit 200 ccm Glyzerin von 1,230 spez. Gew., welches 20 g konzentrierte Schwefelsäure pro 1 Liter enthält, vermischt, die Schale in einen Dampftopf gestellt und genau 1 Stunde bei 137° erhitzt. Darauf läßt man

Fig. 78.



Fig. 79.



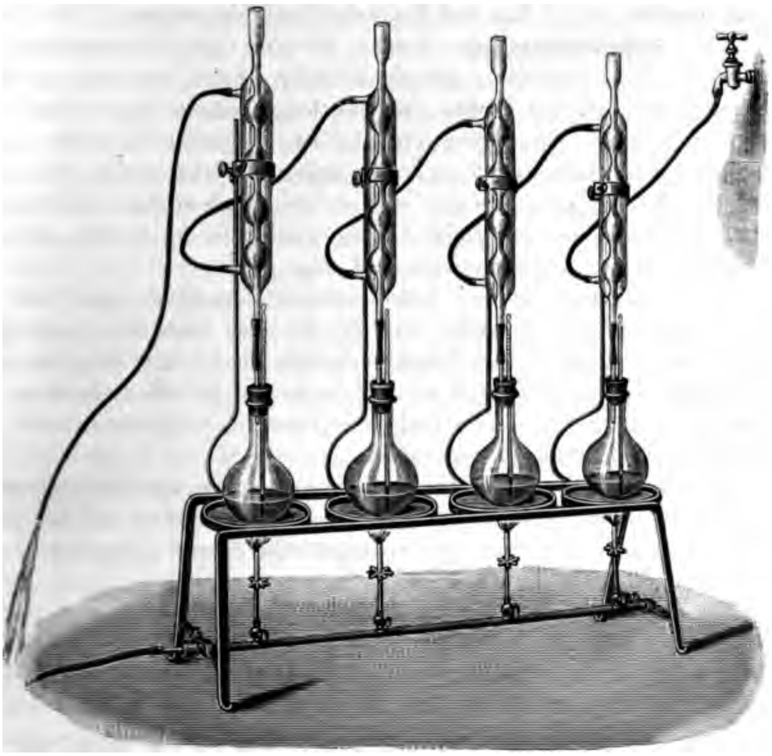
auf 80—100° erkalten, nimmt die Schale heraus, verdünnt mit 200 bis 250 ccm siedend heißen Wassers und filtriert heiß durch ein Asbestfilter unter Anwendung einer Wasserstrahlpumpe. Sodann wäscht man den Filterrückstand mit 300—400 ccm heißem Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther, bringt ihn mit dem Asbest in einen Platintiegel, trocknet und wägt. Endlich wird die Rohfaser vollständig verascht und der Tiegel wieder gewogen. Die Differenz zwischen beiden Wägungen gibt die Menge der aschefreien Rohfaser an.

Die in Figur 78 veranschaulichte Anordnung gestattet, mehrere Bestimmungen neben einander auszuführen. Das Gestell paßt in einen Dampftopf von ca. 25 cm Höhe und 20 cm lichter Weite. Um zu verhindern, daß das am Deckel des Dampftopfes kondensierte Wasser in die obere Schale tropft und die Konzentration des Glyzerins fehlerhaft beeinflusst, ist die Schale mit einem schwach gewölbten Deckel zu bedecken

Zur schnellen Filtration dient die durch Figur 79 dargestellte Vorrichtung.

In den Trichter gibt man einen Porzellanteller von ca. 65 mm Durchmesser mit ziemlich weiten Löchern, bedeckt diesen mit einer Scheibe Filtrierpapier und schüttet darauf unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe feinfaserigen, in Wasser suspendierten Asbest gleichmäßig so viel und so lange, bis sich ein klar filtrierendes Filter gebildet hat, wozu nur eine verhältnismäßig dünne Lage von Asbest erforderlich ist.

Fig. 80.



Steht ein Dampftopf nicht zur Verfügung, so erhitzt man 3 g der Substanz mit 200 ccm der Glyzerinschwefelsäure in einem Glaskolben von etwa 600 ccm Inhalt am Rückflußkühler zum Sieden und läßt genau 1 Stunde kochen. Sobald die Flüssigkeit überzuschäumen droht, schwenkt man einige Male um. Nach dem Kochen läßt man auf 80 bis 100° erkalten und verfährt im übrigen, wie oben angegeben wurde.

In der obenstehenden Zeichnung ist der Apparat dargestellt, welcher von König zur gleichzeitigen Ausführung von 4 Bestimmungen ohne Anwendung eines Dampftopfes benutzt wird. Die Verbindung des Glasröhrchens im Pfropfen des Kolbens mit dem Kühler ist durch Gummischlauch so herzustellen, daß der Kolben bequem umgeschwenkt werden kann.

König hat seine Methode später noch dadurch vervollkommnet, daß er eine Vorschrift zur Abscheidung reiner Cellulose aus dem beim Kochen mit Glyzerin-Schwefelsäure erhaltenen Rückstand mitgeteilt hat (Zsch. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 1903, Heft 17, S. 769 u. ff.) Da noch weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand in Aussicht gestellt werden, so sei hier auf die Arbeit nur hingewiesen.

Zur ***Aschebestimmung*** werden 5—10 g des Futtermittels in einer Platinschale über einer kleinen Flamme erhitzt, bis entweder Verbrennung oder wie bei Stoffen, welche leicht schmelzende Salze enthalten, eine völlige Verkohlung erreicht ist. Im letzteren Falle laugt man die durch einen Salzüberzug vor weiterer Verbrennung geschützte Kohle mit Wasser aus, trocknet und verbrennt sie sodann vollständig. Darauf spült man den wässrigen Auszug wieder in die Schale, dampft über dem Wasserbad ein, trocknet und wägt.

Die Veraschung schwer verbrennlicher Futterstoffe geht in der Regel besser von statten, wenn man die Flamme nach dem Verkohlen entfernt und den Inhalt der Schale erkalten lässt. Die fein verteilte Kohle zieht alsdann Sauerstoff an und verbrennt bei wiederholtem Erhitzen um so leichter. Gegen Ende des Prozesses vergrößert man die Flamme zum Weißbrennen der Asche.

Die erhaltene Asche (Rohasche) enthält neben den Mineralstoffen des Pflanzenkörpers stets etwas Kohle, vielfach auch Sand und bei denjenigen Futterstoffen, welche eine an organische Säuren gebundene Basis enthalten, auch etwas Kohlensäure.

Um die von Kohle, Sand und Kohlensäure freie Reinasche zu ermitteln, spült man die Asche mit destilliertem Wasser in ein Erlenmeyer-Kölbchen und bestimmt zunächst die Kohlensäure, wie S. 423 (Düngemittel) angegeben. Darauf verdünnt man mit Wasser, kocht 10 Minuten mit Salzsäure, sammelt den Rückstand auf einem gewogenen Filter und wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, trocknet und wägt Kohle + Sand. Schließlich wird das Filter mit Inhalt verascht und hierdurch der Sandgehalt festgestellt. Rohasche — (Kohle + Sand + Kohlensäure) = Reinasche.

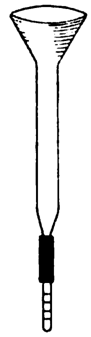
Die Rückstände von Hanfsamen, sowie die aus Gerste, Hafer, Reis hergestellten Futtermittel enthalten unter ihren Aschebestandteilen stets eine gewisse Menge Kieselsäure, die nicht auf eine Beimengung von Sand zurückzuführen ist.

Soll in solchen Futtermitteln der Sandgehalt bestimmt werden, o wird die Asche wie oben mit Salzsäure gekocht, der unlösliche Rücktand ausgewaschen, geglüht, darauf mit konzentrierter Sodalösung 100 T. Wasser + 25 T. wasserfreiem Natriumkarbonat) gekocht, der Rückstand wieder filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, geglüht und ls Sand gewogen.

Eine Methode der Sandbestimmung, welche bei der Vorprüfung ler Futtermittel auf Sandgehalt häufig Anwendung findet, aber nur anähernd genaue Resultate liefert, ist von Emmerling mitgeteilt worden.

Einen steilen Glastrichter von nebenstehender Form, welcher mittels Gummischlauch mit einer kalibrierten Meßröhre verbunden wird, (der Apparat wird vom Glasbläser Oskar Bock in Kiel geliefert), füllt man is nahe zum Konus mit einer konzentrierten Lösung von Zinkvitriol (1 kg des krystallisierten Salzes auf 725 g Wasser), der Konus wird hierauf durch vorsichtiges Aufschichten mit Wasser gefüllt. Darauf bringt man 20 g des Futterstoffes in den Konus und rührt so lange um, als man Sandkörner in der Zinksalzlösung herabsinken sieht, zuletzt ist auch die Grenzzone noch durchzurühren. Sobald sich der Sand in dem Meßröhrchen gesetzt hat, liest man ab (1 Teilstrich = 0,2 g entspricht 1 Proz. Sand). Ölkuchen, bei denen man ein Festhaften des Sandes annehmen kann, weicht man zweckmäßig vor der Prüfung durch Kochen mit Wasser auf.

Fig. 81.



Sollen sämtliche Bestandteile einer Pflanzenasche ermittelt werden, so benutzt man für die Bestimmung der Basen den salzsauren Auszug der Rohasche. Zunächst wird durch zweimaliges Eindampfen die Kieselsäure abgeschieden, darauf mit salzsäurehaltigem Wasser der Rückstand wieder gelöst und die Lösung auf 500 ccm aufgefüllt. 200 ccm der Lösung werden mit Ammoniak versetzt, bis sie nur noch schwach sauer reagiert, darauf eine Lösung von Ammoniumacetat hinzugefügt und erwärmt. Der ausgeschiedene Niederschlag von $Fe_2(PO_4)_2$ wird abfiltriert, geglüht und gewogen. Die Hälfte des Niederschlages wird als Eisenoxyd berechnet.

Aus dem schwach erhitzten essigsauren Filtrat fällt man mit oxalsaurem Ammoniak den Kalk.

Das Filtrat vom Kalkniederschlag wird mit etwas phosphorsaurem Natrium versetzt, auf ca. 100 ccm eingedampft, Ammoniak im Überschuß hinzugegeben, der entstandene Niederschlag nach ca. 12 Stunden abfiltriert und wie üblich als pyrophosphorsaure Magnesia zur Wägung gebracht.

Zur Bestimmung des Kalis und des Natrons sowie der Schwefelsäure werden 100 ccm der chlorwasserstoffsauren Lösung der Asche mit

einer heißen Lösung von Chlorbaryum versetzt, um die Schwefelsäure abzuscheiden.

Das Filtrat vom schwefelsauren Baryum wird mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat versetzt, die vom Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne verdampft, die Ammonsalze bei möglichst niederer Temperatur verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, etwas Oxalsäure hinzugegeben, wieder eingedampft und vorsichtig und anhaltend geglüht, bis die freie Oxalsäure verjagt und die Oxalate in Karbonate verwandelt sind. Der Glührückstand wird mit Wasser erschöpft, die erhaltene Lösung noch einmal mit Oxalsäure eingedampft und der Rückstand geglüht; endlich wird wieder mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit wenig Salzsäure eingedampft und der aus Chlorkalium und Chlornatrium bestehende Rückstand gewogen. Nachdem derselbe dann in Wasser gelöst und, wenn nötig, die Lösung filtriert worden ist, wird mit Platinchlorid das Kalium ausgefällt und bestimmt, wie unter Düngemittel, S. 414, angegeben wurde.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wird die kieselsäurefreie Lösung der Pflanzenasche wiederholt mit Salpetersäure eingedampft, um das Chlor zu entfernen, und sodann die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (siehe „Düngemittel“, S. 395 d. Bandes) bestimmt.

Zur Feststellung des Chlorgehaltes bereitet man sich einen salpetersauren Auszug der Pflanzenasche und fällt mit Silbernitrat oder bestimmt das Chlor titrimetrisch nach Volbard.

Sollen Pflanzenteile, welche durch Abwässer oder Hüttenrauch beschädigt sind, auf Schwefelsäure, sowie auf Kupfer, Blei, Zink und Arsen geprüft werden, so empfiehlt es sich, sie durch Eintragen in ein schmelzendes Gemisch von 6 g reinem Ätzkali und 3 g Kalisalpeter einzuäschern. Die Schmelze wird darauf in Salzsäure gelöst, die Lösung von Kieselsäure befreit und nach den Vorschriften der anorganischen Analyse auf pflanzenschädliche Stoffe untersucht.

Die ***stickstofffreien Extraktstoffe*** der Futtermittel werden in der Regel nicht direkt analytisch bestimmt, sondern berechnet, indem man die Summe von Wasser, Proteïn, Fett, Asche, Rohfaser von 100 abzieht und den Rest als stickstofffreie Extraktstoffe bezeichnet.

Von den letzteren sind besonders wichtig die Zuckerarten, die Stärke und Dextrine. Daneben finden sich im Pflanzenkörper noch Gummi, Schleim, organische Säuren, Pektin, Bitterstoffe, Farbstoffe etc. Endlich ist von B. Tollens auf das Vorkommen von Pentosanen hin- iesen worden, für welche er auch die weiter unten angeführten Be- mmungsmethoden angegeben hat.

Sollen ***Zucker-, Stärke- und Dextringehalt*** der Futtermittel t werden, so verfährt man wie folgt:

5—20 g des Untersuchungsmaterials werden zunächst dreimal mit altem und dreimal mit 200 ccm heißem Wasser (stärkehaltige Stoffe mal nur mit kaltem Wasser) extrahiert und das wässrige Extrakt mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe filtriert. Die Extraktion muß tunlichst asch (im Sommer jedenfalls innerhalb 24 Stunden) zu Ende geführt rerden, um eine Zersetzung des Extrakts durch Schimmelbildung oder Gärung zu vermeiden.

Von dem erhaltenen Extrakt, welches auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt wird (1000—1200 ccm), werden zur Bestimmung des Dextrins 200—500 ccm in einer Schale bis auf etwa 20 ccm eingeengt, mit 200 ccm Alkohol (95 Vol.-Proz.) unter fortwährendem Umrühren allmählich vermischt, nach dem Absitzen des ausgeschiedenen dextrinhaltigen Niederschlages die alkoholische Lösung durch ein Filter abgegossen, der Rückstand in der Schale unter Reiben mit einem Pistill wiederholt mit 92-proz. Alkohol ausgewaschen und die Waschflüssigkeiten mit dem ersten Filtrat vereinigt. Darauf wird die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in ca. 10 ccm heißem Wasser gelöst und abermals durch 100 ccm Alkohol wie oben ausgefällt und ausgewaschen; ebenso verfährt man mit den ausgeschiedenen dextrinhaltigen Niederschlägen, nachdem man sie in heißem Wasser gelöst und die Lösung auf ca. 10 ccm eingedampft hat.

Die alkoholischen Filtrate enthalten die Zuckerarten, deren Bestimmung weiter unten angedeutet ist. Die dextrinhaltigen Niederschläge werden in 200 ccm heißem Wasser gelöst und 3 Proben der Lösung mit 20 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 am Rückflußkühler 1, 2 und 3 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Hierauf kühlt man rasch ab, setzt Natronlauge bis zur neutralen oder schwach sauren Reaktion hinzu, verdünnt, bis die Lösung höchstens 1 Proz. Dextrose enthält, und verwendet 25 ccm dieser Lösung zur gewichtsanalytischen Bestimmung nach Meissl-Allihn (siehe unter „Spiritus"). Von den erhaltenen drei Resultaten wird das höchste als das richtige betrachtet; durch Multiplikation der gefundenen Dextrosemenge mit 0,90 erhält man die vorhandene Menge Dextrin.

Um in dem alkoholischen Extrakt den Zuckergehalt zu ermitteln (wenn keine Dextrine vorhanden sind, verwendet man direkt den wässrigen Auszug), verdampft man den Alkohol, löst den Rückstand in so viel Wasser, daß die Lösung wenn möglich nicht weniger als 0,245 g, keinesfalls aber mehr als 1 Proz. Zucker enthält, und ermittelt den Zuckergehalt entweder maßanalytisch oder nach der Gewichtsanalyse. Die betreffenden Untersuchungsmethoden, ebenso die Bestimmung der Stärke sind an anderen Stellen dieses Werkes ausführlich beschrieben worden (Bier, Spiritus etc.) und soll daher nur auf diese Artikel verwiesen werden.

Die Bestimmung der ***Pentosane.*** Unter Pentosanen werden bei der Futtermittelanalyse alle diejenigen Substanzen zusammengefaßt, welche bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol liefern. Die Bestimmungsmethoden dafür sind von B. Tollens mitgeteilt worden (Landw. Versuchsst. 1893, Bd. **42**, Seite 381, 398 und Zsch. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie, Bd. **44**, Seite 460). Von denselben soll hier nur das Phloroglucinverfahren, als das einfachere, beschrieben werden.

2—5 g der zu untersuchenden Substanz werden mit 100 ccm Salzsäure von 1,06 spez. Gew. in einem Kolben von ca. 300 ccm Inhalt über einem Bade von Roseschen Metall (1 T. Blei, 1 T. Zinn, 1 T. Wismut) destilliert. Nachdem 30 ccm abdestilliert sind, werden mittels einer Hahnpipette 30 ccm derselben Salzsäure nachgefüllt, wieder destilliert und das Verfahren so lange fortgesetzt, bis das Destillat nahezu 400 ccm beträgt. Darauf fügt man doppelt so viel Phloroglucin puriss., gelöst in etwas Salzsäure vom spez. Gew. 1,06, hinzu, als Furfurol erwartet wird, füllt mit derselben Salzsäure auf 400 ccm auf, rührt um, läßt bis zum folgenden Tage stehen, filtriert durch einen mit Asbest beschickten Gooch-Tiegel, wäscht mit 150 ccm Wasser von 15—20° Wärme, trocknet schließlich 4 Stunden im Wassertrockenschrank und wägt.

Aus der Menge des Niederschlags berechnet Tollens die Menge von Furfurol, bei kleineren Mengen durch Division mit 1,82, bei größeren durch Division mit 1,93.

$$(\text{Furfurol} - 0{,}0104) \times 1{,}88 = \text{Pentosan } (C_5 H_8 O_4)$$

$$(\text{Furfurol} - 0{,}0104) \times 2{,}13 = \text{Pentosen } (C_5 H_{10} O_5).$$

E. Kröber hat vorstehendes Verfahren einer ausführlichen Besprechung unterzogen und eine Tabelle ausgearbeitet, welche die der gefundenen Phloroglucidmenge entsprechende Menge von Pentosan abzulesen gestattet (Journ. f. Landwirtsch. 1900, S. 357).

In Rapskuchen, namentlich in solchen, welche aus indischer Saat geschlagen sind, findet sich häufig myronsaures Kalium. Da letzteres durch Einwirkung des in den Samen enthaltenen Myrosins in Berührung mit Wasser giftiges Senföl liefert, ist unter Umständen eine Untersuchung der Rapskuchen auf die Ergiebigkeit an ***Senföl*** notwendig. Diese wird nach Förster wie folgt ausgeführt.

25 g des Kuchenmehles werden in einem Kolben mit 150 ccm Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von weißem Senf, angerührt. Der Kolben ist mit eingeschliffenem Stopfen versehen, in welchen 2 Glasröhren, einerseits zum Zuleiten von Wasserdampf in den Brei, andrerseits zum Ableiten der Dämpfe in einen luftdicht angeschlossenen Kühler, eingeschmolzen sind. Nach Verlauf einer halben Stunde wird Wasserdampf eingeleitet und das Destillat in einer mit dem Kühler luftdicht verbundenen Vorlage gesammelt, die 50 ccm alkoholisches

Ammoniak enthält, mit welchem sich das Senföl zu schwer flüchtigem Thiosinamin verbindet.

Nachdem etwa 200 ccm überdestilliert sind, wird nach Abstellung des Kühlwasserzuflusses Alkoholdampf durch das Kühlrohr geleitet, bis dasselbe gründlich ausgespült ist. Nach 12-stündigem Stehen wird der vorher gut gemischte Inhalt der Vorlage in ein geräumiges Becherglas gebracht, zum Sieden erhitzt und nach Zusatz von etwa 0,8 g frisch gefällten Quecksilberoxyds noch einige Minuten im Sieden erhalten, wobei das Stoßen durch fortwährendes Umrühren vermieden wird. Das zur Verwendung kommende Quecksilberoxyd wird in der Weise hergestellt, daß 25 ccm einer 4-proz. Quecksilberchloridlösung mit überschüssiger Kalilauge versetzt und bis zum Kochen erhitzt werden; der Niederschlag gelangt mit der Fällungsflüssigkeit zur Verwendung.

Ehe die Flüssigkeit völlig erkaltet ist, werden zur Lösung des überschüssigen Quecksilberoxyds und des gebildeten Oxydimercuriammoniumhydroxyds 25 ccm einer 4-proz. Cyankaliumlösung hinzugesetzt und die Flüssigkeit einige Minuten umgerührt.

Das entstandene Schwefelquecksilber wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 100—110° getrocknet und gewogen.

Das Gewicht des Schwefelquecksilbers mit 0,4266 multipliziert ergibt die Menge des gebildeten Senföles.

Nach A. Schlicht, welcher ebenfalls eine Vorschrift zur Bestimmung des Senföles ausgearbeitet hat, liefert das Förstersche Verfahren zu niedrige Resultate; die Differenz ist jedoch zu unbedeutend, um für die Beurteilung des betreffenden Materials in Betracht zu kommen.

II. Untersuchung von Grünfutter, Heu und Stroh.

Die Probenahme geschieht bei diesen Futtermitteln am besten beim Abladen des Fuders. Man entnimmt jeder zweiten Gabel eine Handvoll, zerkleinert die so erhaltene Probe auf einer Häcksellade, mischt sorgfältigst, breitet die Probe aus und entnimmt einen Teil derselben als Analysierprobe, wobei namentlich bei Heu darauf geachtet werden muß, daß auch die feinpulverigen, auf dem Boden liegenden Teile sorgfältig gesammelt werden.

Um das Grünfutter, event. auch Heu und Stroh, für die Analyse mahlen zu können, ist eine Vortrocknung erforderlich.

Dieselbe geschieht in der Weise, daß eine größere abgewogene Menge (bis 2000 g) bei ca. 80° (soll die Verdaulichkeit bestimmt werden,

so darf die Temperatur 50° nicht überschreiten) einige Zeit erhitzt wird, bis die Masse gleichmäßig ausgetrocknet ist. Darauf läßt man mehrere Tage bezw. Wochen (bei grobstengligen Futtermitteln) an der Luft stehen, wägt die lufttrockene Substanz von neuem und bewahrt sie bis zur völligen Zerkleinerung in gut schließenden Gefäßen auf.

Bei der Analyse des so vorgetrockneten Materiales, die im übrigen nach den unter I gegebenen Vorschriften ausgeführt wird, sind die erhaltenen Resultate selbstverständlich auf das ursprüngliche Gewicht umzurechnen.

III. Untersuchung von Rüben und Kartoffeln.

Die Probenahme und Vorbereitung erfolgt bei beiden Futtermitteln in gleicher Weise, indem man eine entsprechende Menge mittelgroßer Rüben oder Kartoffeln durch Abwaschen von Sand und Schmutz befreit, sorgfältig mit einem Tuche trocknet und ihr Gewicht bestimmt. Sodann werden die Früchte zerschnitten, die Scheiben auf einem Bindfaden angereiht und, wie unter II angegeben, getrocknet.

Die bei der Untersuchung dieser Stoffe in Betracht kommenden analytischen Operationen sind unter Abschnitt I oder an anderen Stellen dieses Werkes (Stärke-Rohmaterial) beschrieben worden.

IV. Untersuchung von Sauerfutter, Schlempen, Trebern etc.

Ein Teil der genannten Futterstoffe wird im Originalzustand, bezw. nach der Extraktion mit Wasser, zur Bestimmung der freien Säuren verwendet, welche durch Titration erfolgt; der Rest wird vorgetrocknet, gemahlen und in gewöhnlicher Weise untersucht.

Bei dünnflüssiger Schlempe ermittelt man das Litergewicht und berechnet die Analysenresultate auf Liter bezw. Hektoliter und auf Kilogramme.

Da nach Kellners Untersuchungen Sauerfutter beträchtliche Mengen von Stickstoff verliert, wenn dasselbe ohne Vorsichtsmaßregeln vorgetrocknet wird, so befeuchtet man die zerschnittene Sauerfuttermasse vor dem Eintrocknen mit Salzsäure.

V. Untersuchung von Melassefutter.

Bei der Untersuchung der Melassefutterstoffe handelt es sich zumeist darum, den prozentischen Gehalt an Melasse bezw. Melasseträger zu bestimmen. Man kann sich hierzu des Schmögerschen oder des

.bauerschen Verfahrens bedienen; ersteres verdient den Vorzug, n zugleich der Fettgehalt des Melassefutters festgestellt werden soll, wird, wie folgt, ausgeführt (Landw. Versuchsst. 1902, Bd. 57, S. 27):

5 g des bei 80° ca. 3 Stunden lang vorgetrockneten und auf der asonschen Mühle zerkleinerten Melassefutters werden auf einem ugfilter oder größeren Gooch-Tiegel durch Auftröpfeln von ca. 100 ccm ltem Wasser ausgesüßt, der Rückstand im Wassertrockenschrank ge-ocknet, nach dem Erkalten gewogen und aus dem erhaltenen Resultat ter Berücksichtigung des wasserlöslichen Anteiles und des mittleren assergehalts die Menge des Melasseträgers in lufttrockenem Zustande rechnet. In nachstehender, von Schmöger aufgestellter Tabelle ist r in 100 ccm Wasser lösliche Anteil der gebräuchlichsten Melasse-räger angegeben (in Prozenten der Trockensubstanz).

Palmkernmehl	9,5	Hirseschalenmehl mit mehr mehl. Bestandt.	4,7
Kokosmehl	27,0	Erdnußschalenmehl	7,1
Maiskeimkuchen	7,1	Kaffeeschalen	1,2
Hanfkuchen	8,7	Getr. Biertreber	4,7
Sonnenblumenkuchen	16,7	Malzkeime	36,5
Erdnußkuchen	21,2	Getr. Getreideschlempe (Mais, Roggen)	7,8
Gemahlene Maiskörner	5,3	desgl. (Reis, Mais, Gerste)	10,5
Weizenkleie	16,5	Trockenschnitzel	9,5
Gerstenkleie	16,6	Roggenstroh (Häcksel)	4,7
Reisfuttermehl	11,9	Torfmehl	0,4
Reishülsenmehl	2,4		
Hirseschalenmehl	2,5		

Um nach Neubauer den Gehalt eines Melassefuttermittels an Melasse zu ermitteln, bestimmt man den Wassergehalt desselben sowie das spezifische Gewicht eines daraus hergestellten wäßrigen Auszugs und berechnet denselben sodann weiter nach folgender Formel:

$$Mx = M \cdot \frac{w(s-1) - aT}{M(1-T) - s}.$$

(Entwicklung derselben siehe Landw. Versuchsst. 1898, S. 421 ff.).

M ist das spez. Gew. der Melassetrockensubstanz = 1,69;

T[1]) das Gewicht der in 1 g Trockensubstanz des Aufsaugungsmateriales enthaltenen wasserlöslichen Stoffe, unter gewissen Voraussetzungen berechnet aus dem spezifischen Gewicht ihrer Lösung;

---

[1]) T wird nach der Formel $\frac{W}{A}(S-1)$ berechnet. Die Faktoren W, A, S haben für das Aufsaugungsmaterial dieselbe Bedeutung wie w, a und s für das Melassemischfutter und werden wie diese ermittelt.

a die zur Untersuchung verwandte Gewichtsmenge Trockensubstanz des Melassemischfutters;
w das Gewicht der in einer Melasselösung enthaltenen Wassermenge;
s das spez. Gew. des aus einem Melassemischfutter hergestellten wäßrigen Auszuges bei 15° C.;
x das gesuchte Volumen der in einem Mischfutter enthaltenen Melassetrockensubstanz in ccm, also Mx das gesuchte Gewicht der Melassetrockensubstanz.

M und T sind Mittelwerte, die aus einer größeren Anzahl von Bestimmungen abgeleitet werden müssen; die Größen w, s und a sind bei jeder einzelnen Untersuchung direkt zu bestimmen.

Das Verfahren soll durch ein Beispiel erläutert werden. Es sei der Melassegehalt einer Probe Melassetreber zu ermitteln.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 3 g bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Ergebnis: 16,00 Proz. Wasser, entsprechend 84,00 Proz. Trockensubstanz (a).

In ein tariertes, ca. 200 ccm fassendes Kölbchen werden 10,00 g Substanz gebracht, darauf 100 ccm Wasser hinzugefügt, das Ganze gewogen, das Kölbchen gut verschlossen und unter häufigem Umschütteln 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Nach Verlauf dieser Zeit wird in ein 25 ccm fassendes Reischauersches Pyknometer filtriert, nach dem Temperieren auf 15° auf die Marke eingestellt und durch Wägung das spez. Gew. des Filtrats bestimmt. Man hat dann alle notwendigen Daten.

Es wird vorausgesetzt, daß

$$M = 1{,}69 \text{ und } T = 0{,}025 \text{ ist.}$$

Kölbchen + Wasser + 10 g Substanz wiegen . .	149,790 g
- leer	39,763 -
Gewicht des zugesetzten Wassers	100,027 g
- des in der Substanz enthaltenen Wassers	1,600 -
Gewicht der gesamten Wassermenge (w)	101,627 g
Die angewandte Menge Trockensubstanz beträgt	8,400 -
Als spez. Gew. der Lösung wurde gefunden . .	1,0190

Setzt man diese Werte in die Formel ein, so erhält man

$$Mx = 1{,}69 \times \frac{101{,}627\,(1{,}0190 - 1) - 8{,}4 \times 0{,}025}{1{,}69\,(1 - 0{,}025) - 1{,}0190} = 4{,}626$$

Es sind demnach in den Melassetrebern 46,26 Proz. Melassetrockensubstanz enthalten.

Der Trockensubstanzgehalt des Futters betrug . .	84,00 Proz.
An Melassetrockensubstanz wurden gefunden . . .	46,26 -
Demnach Gehalt an Trebertrockensubstanz	37,74 Proz.

Der durchschnittliche Wassergehalt der lufttrockenen Biertreber trägt 10 Proz.; demnach enthält die Trebermelasse 37,74 + 4,19 ca. 41,9 Proz. Trockentreber und 100 — 41,9 = 58,1 Proz. Melasse.

Die für verschiedene Aufsaugungsmaterialien bisher gefundenen ttelwerte von T und dem zugehörigen Produkt M (1—T) sind in gender Tabelle zusammengestellt:

Aufsaugungsmaterial	T	M(1—T)
Baumwollsaathülsen	0,058	1,5920
Baumwollsaatmehl	0,082	1,5514
Biertreber	0,025	1,6478
Blutmehl	0,042	1,6190
Brennereitreber	0,018	1,6596
Kokoskuchenmehl	0,122	1,4838
Erbsenschalen	0,013	1,6680
Erdnußhülsen	0,026	1,6461
Fleischfuttermehl	0,010	1,6731
Gerstenfuttermehl	0,055	1,5971
Getreideschlempe	0,028	1,6427
Haferspelzen	0,011	1,6714
Hirsefuttermehl	0,031	1,6376
Hirsespelzen	0,022	1,6528
Kartoffelpülpe	0,055	1,5871
Klebermehl	0,021	1,6545
Maiskeimkuchenmehl	0,027	1,6444
Maiskleberabfälle	0,006	1,6799
Malzkeime	0,153	1,4314
Palmkernmehl	0,039	1,6241
Rübenschnitzel	0,046	1,6123
Sonnenblumenkuchenmehl	0,058	1,5920
Tierkörpermehl	0,064	1,5818
Torffaser	0,007	1,6782

Wie schon oben erwähnt, wird der aus 5 g vorgetrockneter und emahlener Substanz erhaltene Rückstand, welcher bei dem Schmöger-chen Verfahren zur Melassebestimmung verbleibt, auch zur Fettbe-stimmung benutzt. Besondere Schwierigkeiten bietet das Auswaschen solcher Melassefuttermittel, welche Leinmehl als Aufsaugungsmaterial enthalten. Hier wird die Fettbestimmung nach folgendem von Hissink angegebenen Verfahren ausgeführt (Landw. Versuchst. 1904, Bd. 60, S. 125 ff.).

5 g des vorgetrockneten und gemahlenen Melassefutters werden mit 75 ccm starker Salzsäure und 75 ccm Wasser am Rückflußkühler auf Asbestplatte 2 Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt, darauf

läßt man erkalten, filtriert durch ein benetztes und entfettetes Filter, wäscht aus bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, trocknet 4 Stunden im Wassertrockenschrank bei 80—85°, zerdrückt den Inhalt des Filters und bringt ihn samt Filter in eine geeignete Hülse, welche sodann nochmals 2 Stunden bei nahezu 100° getrocknet und endlich im Soxhlet-Apparat 7 Stunden mit Äther extrahiert wird.

Zur Bestimmung des nicht in Form von Eiweiß vorhandenen Stickstoffs in der Melasse schlägt Kellner folgendes (auch für alle anderen Futtermittel verwendbares) Verfahren vor (Landw. Versuchsst. 1900, S. 114): 10 g Melasse werden in ca. 300 ccm Wasser verteilt, die Lösung mit stark verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, mit 20 ccm einer 10-proz. Tanninlösung versetzt, geschüttelt, auf 500 ccm mit Wasser verdünnt und nach ca. 12-stündigem Stehen durch ein lufttrockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert; je 200 ccm des Filtrates dienen zur Stickstoffbestimmung (nach Kjeldahl); von der gefundenen Stickstoffmenge wird der im Tannin erhaltene Stickstoff abgezogen. Der Gesamtzucker wird in folgender Weise bestimmt:

25 g Melassefutter werden im Literkolben mit Wasser übergossen, die Flüssigkeit häufig umgeschüttelt und nach 1 Stunde mit Wasser auf 1000 ccm gebracht. 100 ccm dieser Lösung erwärmt man in einem 250 ccm-Kolben $^1/_2$ Stunde im kochenden Wasserbad mit 30 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure, setzt nach dem Abkühlen eine zur Neutralisation der Säure gerade ausreichende Menge von verdünnter Natron- oder Kalilauge zu, füllt mit Wasser auf und bestimmt in 50 ccm dieser Lösung den Invertzucker nach Meissl-Allihn, wie an anderer Stelle dieses Buches (Bd. III) ausführlich mitgeteilt ist.

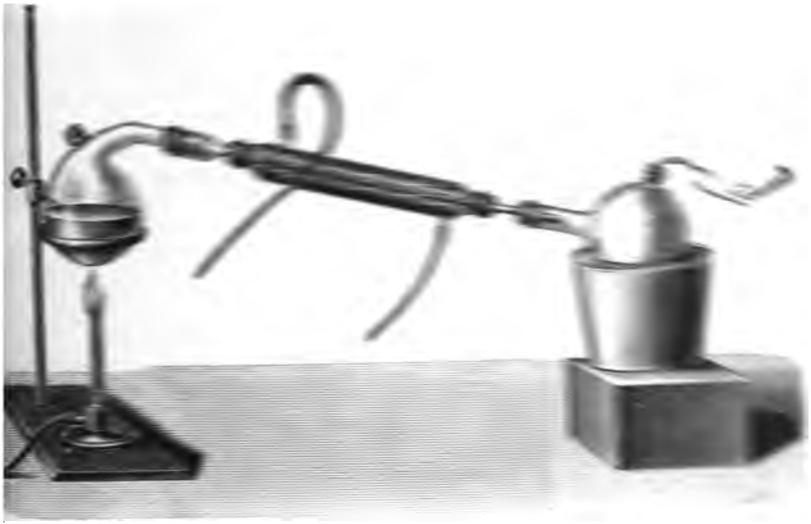
Die erhaltene Invertzuckermenge wird auf Rohrzucker berechnet. Unter der Annahme, daß die Melasse 48 Proz. Zucker enthält, läßt sich aus der gefundenen Zuckermenge der Melassegehalt des Futtermittels berechnen.

Die Bestimmung des Rohproteins, der Rohfaser und der Asche erfolgt nach den unter I angeführten Vorschriften und wird hierzu das vorgetrocknete und gemahlene Material verwendet.

VI. Untersuchung von Futterkalk.

Die Analyse des Futterkalks erstreckt sich in der Regel nur auf die quantitative Bestimmung von Gesamt- und citratlöslicher Phosphorsäure und auf den Nachweis, bezw. auf genaue Bestimmung von arseniger Säure, Chlor, schwefliger Säure, Kohlensäure und Fluor. Die Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure sind im Abschnitt „Düngemittel“, S. 399 und 404 dieses Bandes, ausführlich beschrieben worden.

[illegible]



[illegible] folgendes [illegible]

[illegible] Inhalt [illegible] gossen. [illegible] setzt man 5 ccm [illegible] den Inhalt [illegible] ca. 20 ccm Wasser [illegible] mit einer etwas Wasser [illegible] und während der [illegible] Inhalt der Vorlage [illegible] bei gelindem Erwärmen, später in der Kälte, mit [illegible] übersättigt, der Niederschlag nach 12 Stunden [illegible] nach mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und nochmals mit Alkohol gewaschen, getrocknet und als [illegible]

Schwefelarsen (As_2S_3) gewogen. Zur Kontrolle löst man das Schwefelarsen sodann wieder in Ammoniak und kohlensaurem Ammon, säuert mit Salzsäure an, leitet wiederum Schwefelwasserstoff ein und bringt das Schwefelarsen von neuem zur Wägung. Enthält der Futterkalk schweflige Säure (Nachweis durch Reduktion derselben mit Zink in salzsaurer Lösung!), so destilliert man dieselbe durch Erhitzen des Futterkalks mit Phosphorsäure-Lösung in eine mit Jodlösung beschickte Vorlage und bestimmt sie als schwefelsaures Baryum[1]).

Kohlensäure, Chlor und Fluor, welch letzteres im Futterkalk übrigens nur sehr selten vorkommt, werden nach den allgemeinen Vorschriften der qualitativen und quantitativen Analyse bestimmt.

Anhang.

Vorschriften für Untersuchung der Futtermittel im internationalen Großhandel.

(Vereinbart von der Internationalen Kommission, vgl. S. 442[2]).

Vorbereitung zur Analyse.

Für die Vorbereitung aller Futtermittel ohne Unterschied zur Analyse ist tunlichst der für den Durchgang durch das 1 mm-Sieb geeignete Zerkleinerungsgrad zu erstreben.

I. Wasserbestimmung.

Es werden 5 g Substanz angewandt, das Trocknen erfolgt bei 100° C. 3 Stunden lang. Bezüglich Leinkuchen siehe III, 1.

II. Bestimmung des Proteins.

1. Des Rohproteins. Es wird eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl oder Gunning-Atterberg mit 1—5 g Substanz ausgeführt und die gefundene Stickstoffmenge mit 6,25 multipliziert. Bei schwer aufschließbaren Futtermitteln, wie Baumwollsaatmehl, Erdnußmehl etc. empfiehlt sich bei der Kjeldahlschen Methode ein Zusatz von Phosphorsäureanhydrid.

2. Des Reinproteins. Dasselbe wird nach der Methode von Stutzer oder Kellner bestimmt.

Die benutzte Methode ist anzugeben.

[1]) Ausführliches über Arsenbestimmung in Bd. I S. 367 ff.

[2]) Mitgeteilt von Dr. M. Ullmann, Hamburg-Horn.

3. Der verdaulichen Stickstoff-Substanz. Dieselbe wird nach ler von G. Kühn verbesserten Stutzerschen Methode ausgeführt.

An Stelle von Magensaft kann unter den von Wedemeyer Landw. Versuchsst. Bd. 51, S. 385) gemachten Voraussetzungen auch käufliches Pepsin angewandt werden.

III. Bestimmung des Fettes.

1. Im allgemeinen. Die Futtermittel sind bei 95° C., keinesfalls über 100° C., drei Stunden lang vorzutrocknen. Bei Leinkuchen und anderen Ölkuchen mit leicht trocknenden Ölen wird anheim gegeben, das Trocknen im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom, oder nur eine Stunde bei 100° C. vorzunehmen. Als Extraktionsmittel für Fett ist ausschließlich von Alkohol und Wasser befreiter Äther anzuwenden. Die Extraktion soll eine vollständige sein. Das Ätherextrakt braucht nach dem Trocknen in Äther nicht löslich zu sein.

2. Melassefuttermittel. Zur Fettbestimmung sind 25 g Melassefuttermittel bei ca. 80° C. etwa drei Stunden lang vorzutrocknen, nach dem Erkalten und Wägen zu mahlen; von dem Pulver werden dann 5 g auf einem Saugfilter oder größeren Goochschen Tiegel mit ca. 100 ccm kaltem Wasser unter Auftropfen ausgesüßt, der Rückstand in üblicher Weise bei 95° C. vorgetrocknet und mit Äther extrahiert.

IV. Bestimmung der stickstofffreien Extraktstoffe.

a) Im ganzen werden diese für gewöhnlich nach der Feststellung aller übrigen Bestandteile durch Differenzrechnung ermittelt.

b) Für die Bestimmung der Zuckerarten gelten die Vereinbarungen der Internationalen Zuckerkommission.

V. Bestimmung der Holzfaser.

Diese erfolgt nach der Weender-Methode durch Auskochen von 3 g, wenn nötig entfetteter, Substanz mit 200 ccm 1,25-proz. Schwefelsäure (H_2SO_4) und 200 ccm 1,25-proz. Kalilauge (KOH).

Jede Kochung dauert, vom Eintritt des Siedens an gerechnet, $\frac{1}{2}$ Stunde, wobei verdunstendes Wasser ersetzt wird; nach dem jeweiligen Auskochen mit Säure oder Lauge wird mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand wird mit heißem Alkohol, darauf mit Äther ausgewaschen, bis zum konstantem Gewicht getrocknet und gewogen. Der Aschengehalt des Rückstandes wird abgezogen.

VI. Bestimmung der Asche.

Diese erfolgt durch Veraschen und vorsichtiges Glühen bei Anwendung von 5 g Substanz.

VII. Bestimmung des Sandes
bezw. von mineralischen Beimengungen.

Die qualitative Prüfung aller Futtermittel auf Sand bezw. mineralische Beimengungen ist obligatorisch. Sobald die Vorprüfung die Anwesenheit von mehr als normalen Mengen ergibt, ist die quantitative Bestimmung derselben auszuführen. Von dem Ergebnis ist dem Einsender Mitteilung zu machen, wenn durch dasselbe die Vorprüfung bestätigt wird, jedenfalls aber in allen Fällen, wo der Gehalt mehr als 1 Proz. beträgt.

Explosivstoffe.

Von

Oscar Guttmann in London.

A. Rohstoffe.

I. Kalisalpeter.

a) Rohsalpeter.

Die Untersuchung des Rohsalpeters kommt heutzutage in Fabriken von Explosivstoffen kaum mehr vor, da der Salpeter stets im raffinierten Zustande bezogen wird. Sie kann nach Bd. I, S. 545 ausgeführt werden, wobei auch auf die Methoden zur Untersuchung des Chilisalpeters Bd. I, S. 306 ff. verwiesen werden muß.

Die früher in Deutschland „offiziell" angewendete Methode beruhte auf einer Raffinierung des Rohsalpeters im kleinen Maßstabe. Das dabei verbleibende Restsalz wurde dann mittels des Überchlorsäureverfahrens (Bd. I, S. 527, 536, 540, 544) auf Kali untersucht und eine andere Probe durch Schmelzen mit Kohle und Chlornatrium in kohlensaures Salz übergeführt, worauf man das letztere durch Salzsäure zersetzte und aus dem durch Entweichen der Kohlensäure entstehenden Gewichtsverluste auf den ursprünglichen Gehalt an Nitratstickstoff schloß. Dabei war für die Zurückhaltung des Wassers aus dem entweichenden Gase keine Vorsorge getroffen. Dieses Verfahren konnte wohl einigen Anhalt für die bei der Raffinierung des Salpeters zu erwartende Ausbeute geben, aber kaum als irgend brauchbare analytische Methode angesehen werden, ebensowenig wie die zunächst beschriebene französische Methode.

Französische Methode. Dem durch Zerbrechen der Krystalle und Waschen mit Wasser oder Mutterlauge auf 90 bis 94 Proz. angereicherten Salpeter entnimmt man zwei Muster von je 400 g. Man übergießt sie mit einem halben Liter Wasser, das vorher mit reinem Salpeter bei 12,5° gesättigt wurde, rührt 10 Minuten lang um, läßt absitzen und gießt auf ein Filter. Ebenso macht man eine zweite Waschung mit

$^1/_4$ Liter gesättigten Wassers. Man muß an einem Orte mit konstanter Temperatur arbeiten, um Lösung oder Niederschlag von Salpeter zu verhindern. Nach dem Abtrocknen legt man das Filter vorsichtig auf ein doppeltes Blatt Löschpapier, unter welchem wasseranziehende Stoffe, wie Filterschnitzel, Kreide u. s. w., in einem flachen Gefäße ausgebreitet sind. Nach 24 Stunden kratzt man den Salpeter ab, trocknet ihn auf einem Sandbade und wägt ihn. Die Gewichtsdifferenz durch 4 geteilt, gibt den Prozentgehalt an Verunreinigungen an, dem man noch 2 Proz. hinzufügt, um damit die unlöslichen Stoffe und den von der gesättigten Salpeterlösung etwa zurückgebliebenen Salpeter in Rechnung zu bringen.

Die Methode ist langwierig und nicht genau.

b) Raffinierter Salpeter.

Reiner Salpeter soll in Deutschland und Frankreich nicht mehr als 0,010 Proz. (in Frankreich für Sprengpulver 0,033 Proz.), in England 0,005 Proz. Chlornatrium enthalten. Um dies zu prüfen, werden einige g Salpeter unter Erwärmen aufgelöst und mit Silbernitratlösung versetzt, wobei höchstens ein ganz schwaches Opalisieren entstehen darf.

In Frankreich löst man 5,03 g geschmolzenes Silbernitrat in 520 ccm Wasser (1 ccm = 0,0033 g Chlornatrium). 100 g Salpeter werden in destilliertem Wasser gelöst, auf 500 ccm aufgefüllt und hieraus 3 Partien von je 50 ccm (je = 10 g Salpeter) genommen. Mit einer Pipette (30 Tropfen p. ccm) gibt man Tropfen für Tropfen in das erste Probierglas 6, in das zweite 8, in das dritte 10 Tropfen Silberlösung, schüttelt und filtriert einen Teil der Lösung durch ein wohlgewaschenes und mit Silberlösung geprüftes Filter. In die drei Filtrate gibt man je 1 Tropfen Silberlösung und erkennt an der Trübung den Grad der Reinheit (6 Tropfen = $^1/_{15000}$, 10 Tropfen = $^1/_{9000}$ Verunreinigung). Die Gegenprobe wird stets gemacht, indem man zu 9 Tropfen Filtrat 1 Tropfen Kochsalzlösung fügt, um zu sehen, ob ein Überschuß von Silbernitrat vorhanden war. Für Bergwerkspulver begnügt man sich mit $^1/_{3000}$ Reinheit.

Bei einem so geringen Grade von Chlornatrium ist anzunehmen, daß andere Verunreinigungen im gleichen Maße abwesend sind, jedoch hat Major Hellich im Jahre 1894 gezeigt, daß unter Umständen nicht unbedeutende Mengen von Kaliumperchlorat im Salpeter enthalten sein können. Es wird nunmehr in Deutschland verlangt, daß Salpeter nicht mehr als 0,2 Proz. Perchlorat enthalte, trotzdem auf Grund von Versuchen der Professoren Lenze und Bergmann 0,5 Proz. und von Dupré sogar mehr als 1 Proz. Perchlorat für unbedenklich gehalten werden. Die amtliche Vorschrift in Frankreich verlangt für Geschütz-

und Gewehrpulver nicht mehr als $^1/_{10000}$ Kaliumchlorat, für Geschützpulver nicht mehr als $^1/_{1000}$ und für Gewehrpulver $^3/_{1000}$ Perchlorat.

Man prüft qualitativ auf Schwefelsäure und kohlensaure Salze durch Chlorbaryum. Auf Kalk oder Magnesiasalze durch Versetzen einer ammoniakalisch gemachten Salpeterlösung mit Kaliumoxalat, bezw. phosphorsaurem Natrium, und auf Natriumnitrat unter dem Lötrohre oder durch Übergießen und Anzünden mit Alkohol. Ferner kann man auf Verunreinigungen mikroskopisch prüfen, indem man aus einer gesättigten Lösung den Kalisalpeter auskrystallisieren läßt, die Mutterlauge einige Male eindampft und auskrystallisiert und die letzte Mutterlauge unter dem Mikroskope betrachtet. Kalisalpeter zeigt die Gestalt von Prismen, Natriumsalpeter von Rhomboëdern, Chlorkalium und Chlornatrium Würfel mit Treppen.

Bei der quantitativen Analyse bestimmt man die Feuchtigkeit durch Erhitzen einer gewogenen Menge im Platintiegel bis zur beginnenden Schmelzung, Abkühlung im Exsikkator und Wägung der Differenz. Man löst ferner 100 g Salpeter in Wasser in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase, filtriert durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Wasser nach, trocknet und wiegt den Rückstand, welcher sodann das sogenannte Unlösliche gibt. Den Chloridgehalt findet man durch Lösen von 10 g in heißem Wasser und Titrieren mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung und Kaliumchromat als Indikator bis zum Erscheinen eines bleibend roten Niederschlages. 1 ccm entspricht 0,00585 g Chlornatrium[1]). Den Gehalt an reinem Salpeter bestimmt man ferner zur Kontrolle mit dem Lungeschen Gasvolumeter (Bd. I, S. 158 u. 316).

In Frankreich sind zwei verschiedene Methoden zur Bestimmung des Chloratgehaltes vorgeschrieben. Bei der ersten Probe vergleicht man die Intensität der gelben Färbung, welche durch Einwerfen von chlorathaltigem Salpeter in 66° Schwefelsäure entsteht. Man stellt Normalmuster mit 0, $^1/_{1000}$ und $^1/_{10000}$ Chlorat her, indem man eine bekannte Gewichtsmenge von chloratfreiem Salpeter mit geeigneten Volumina einer Lösung von Kaliumchlorat (1 g per l) übergießt, trocknet und zerreibt. Man schüttet dann je 4—5 ccm reine 66° Schwefelsäure in 4 gleiche auf einem Blatte weißen Papieres stehende Uhrgläser und gibt in je eines der Reihe nach von den oben erwähnten Normalmustern von Salpeter und in das letzte den zu prüfenden Salpeter. Sie werden so auf die Uhrgläser gebracht, daß sie einen Konus bilden, dessen Spitze über die Oberfläche der Schwefelsäure ragt. Nach $^1/_2$ Minute vergleicht man die Färbung der festen Masse mit den Normaltypen.

[1]) Vgl. Bd. I, S. 141 u. 785 u. II, 438. G. L.

Nach der anderen Methode löst man 10 g Salpeter in 50—60 ccm Wasser, gibt 4—5 Tropfen Neutral-Silbernitratlösung (10,8 g im l) behufs Fällung der Chloride hinzu und filtriert wiederholt bis zu vollständiger Klarheit. Man prüft noch auf Trübung mit 1 Tropfen Silbernitratlösung, erwärmt dann auf 90°, fügt 15—20 ccm einer Lösung von [illegible] in Wasser hinzu und läßt die Trübung verschwinden, indem man 10 ccm von reiner 36° mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure hinzufügt. Wenn die Flüssigkeit nicht klar ist, so enthalt der Salpeter Chlorate, und man prüft dann auf einen höheren oder geringeren Gehalt als $^1/_{10000}$, indem man in derselben Weise eine Probe destillierten Wassers untersucht, dem ein beliebiges Volumen titrierter Kaliumchloratlösung zugesetzt wurde; in beiden Fällen nimmt man gleiche Bechergläser und gleiche Volumina von Lösung[1]).

Für die Bestimmung von Perchlorat ist eine große Anzahl von Methoden beschrieben worden, die Bd. I, S. 320 ff. angeführt sind. Die dort nur kurz erwähnte Methode von Dupré sei hier genauer beschrieben.

Dupré (Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, S. 825) gibt folgende sehr genaue Methode an: Je 10 und 20 g Salpeter werden in Nickeltiegeln mit Deckel von etwa 70 ccm Inhalt in einem Gilbertschen Luftbade eine Stunde lang (die Zeit des Anheizens nicht eingerechnet) bei 545° geschmolzen. Die 20 g werden in warmem Wasser gelöst und mittels Trichter in einen 200 ccm-Kolben geführt. Die Lösung erfolgt am besten unter allmählicher Zugabe kleiner Mengen von Wasser bis zu 200 ccm bei gleichmäßiger Erwärmung, wobei Verlust durch Spritzen vermieden wird. Schließlich werden Tiegel und Deckel nachgewaschen und die Lösung wird nach dem Abkühlen auf 200 ccm aufgefüllt. In 25 ccm dieser Lösung wird das Chlor nach Mohr (Bd. I, S. 141) zur vorläufigen Orientierung bestimmt. Man nimmt dann 100 ccm der Lösung oder weniger, wenn die vorläufige Probe zeigte, daß mehr als 25 ccm einer 0,001 Cl per ccm enthaltenden Silberlösung benötigt werden, fügt soviel Silbernitratlösung der angegebenen Stärke hinzu, als nötig ist, um alles Chlor niederzuschlagen, gibt 4 ccm reiner konzentrierter Salpetersäure hinzu und erwärmt auf einem Sandbade $^1/_2$ Stunde lang bis nahe dem Siedepunkte, vermeidet aber ein Aufwallen. Die Lösung wird abgekühlt und sorgfältig unter Auswaschen des Niederschlages filtriert. Zu dem Chlorfiltrate wird etwas Eisensulfocyanid gegeben und das Silber mit Ammoniumsulfocyanid nach Volhard titriert (Bd. I, S. 141). Die Sulfocyanidlösung wird in ungefähr der halben Stärke in Silberlösung hergestellt und nahe dem Ende der Titration immer die doppelte Anzahl von

[1]) Vgl. Bd. I, S. 322 u. 323. G. L.

Tropfen gegeben, so daß der Umschlag sehr deutlich erscheint und man durch Abziehen der Hälfte der zuletzt gegebenen Tropfen die verbrauchte Menge von Tropfen genau bestimmen kann. Nun macht man in den anderen 10 g Salpeter, möglichst ohne ihn zu erhitzen, eine andere vorläufige Bestimmung nach Mohr und eine Titrierung nach Volhard. Der Unterschied im Chlor vor und nach dem Erhitzen ergibt die Menge des Chlorates, wenn keine andere Chlorverbindung vorhanden war. Wenn der Salpeter mehr als eine Spur Magnesia enthält, so muß man das gewogene Muster im Tiegel mit einigen Tropfen reiner Ätznatronlösung befeuchten und in einem Luftbade trocknen, ehe man mit dem Schmelzen beginnt; falls Jodate vorhanden sind, müssen dieselben bestimmt und die Resultate entsprechend berücksichtigt werden. Anstatt zu titrieren, kann man auch das auf dem Filter gebliebene Chlorsilber wägen, doch muß man dann den Niederschlag und das Filter besonders sorgfältig waschen, sonst kann noch Kalisalpeter zurückbleiben, der das Resultat stark beeinflussen würde.

Nach der amtlichen Vorschrift für die Perchloratbestimmung in Frankreich wägt man 10 g trockenen Salpeters in einem Platintiegel mit Deckel ab, fügt etwa 10 g chlorfreies Natriumkarbonat hinzu, mischt mit einem Platindrahte und erhitzt allmählich bei bedecktem Tiegel zum Schmelzen. Die Schmelzung muß ruhig und vollständig erfolgen und der Deckel darf nicht gelüftet werden. Nach $^1/_4$ Stunde entfernt man die Flamme und läßt den bedeckten Tiegel abkühlen. Bei gut ausgeführter Schmelzung bildet das Ganze eine zusammenhängende, am Boden haftende Masse ohne an die Tiegelwandung geschleuderte Teile. Eine Probeschmelzung mit zeitweiliger Lüftung des Deckels gibt das Mittel zur Beurteilung der nötigen Flammenhöhe. Man überzeugt sich dann vor allem qualitativ davon, daß der Prozentgehalt unter 0,1 Proz. beträgt. Zu diesem Zwecke wird die geschmolzene Masse in reiner, mit der Hälfte ihres Volumens mit Wasser verdünnter Salpetersäure aufgelöst, wobei Verspritzen dadurch vermieden wird, daß man den Tiegel mit einem Uhrglase bedeckt und die Säure mit einer Pipette zwischen Uhrglas und Tiegelrand so lange in kleinen Mengen einlaufen läßt, bis kein Aufschäumen mehr stattfindet. Die Flüssigkeit im Tiegel muß auf Lackmuspapier deutlich sauer reagieren, worauf sie in einen Kolben von 250 ccm übertragen und sowohl Uhrglas wie Tiegel mit Wasser nachgespült werden. Man füllt auf 250 ccm auf, schüttelt tüchtig und entnimmt 50 ccm mit einer in $^1/_{10}$ ccm eingeteilten Pipette und fügt eine Menge von Silbernitratlösung hinzu (1,56 g feines Silber in einigen ccm reiner Salpetersäure aufgelöst und zum Liter aufgefüllt, 1 ccm = 2 mg Perchlorat), welche dem Maximalgehalte von 0,1 Proz. Perchlorat (und dazu noch dem Maximum von $^1/_{1000}$ Chlorid) entspricht. Man schüttelt

die Flüssigkeit und filtriert durch wiederholtes Aufgießen auf ein vorher mit Salpetersäure gewaschenes Filter, bis der Ablauf klar ist, und prüft das Filtrat mit Salzsäure und Silbernitrat, um zu sehen, ob es mehr oder weniger Chlorid als das gestattete Maximum enthält; mit dem Reste kann man den Versuch wiederholen oder den Perchloratgehalt quantitativ bestimmen.

II. Natronsalpeter (Chilisalpeter).

Die qualitative und quantitative Prüfung desselben ist Bd. I, S. 306 ausführlich beschrieben. In den deutschen, englischen und amerikanischen Fabriken wird die Bestimmung des Nitratstickstoffs meist nach der Methode von Lunge (Bd. I, S. 316 ff.), in den französischen nach der von Schlösing (Bd. I, S. 318 u. 861 und weiter unten S. 488) ausgeführt.

Guter Natronsalpeter zur Erzeugung von Salpetersäure soll mindestens 96 Proz. reines Natriumnitrat und nicht mehr als 0,75 Proz. Chlornatrium enthalten. Die Menge des zur Bildung von Salpetersäure verfügbaren Salpeters wird gefunden, indem man von der im Gasvolumeter erhaltenen Menge a für jedes Molekül b von Chlornatrium ein Molekül Salpeter abzieht, also:

$$a - \frac{b \times 85{,}09}{58{,}5} = a - (b \times 1{,}455).$$

Als Zusatz zu Explosivstoffen wird der Natronsalpeter wiederholt umkrystallisiert und soll dann nicht mehr als $^1/_{10000}$ Chlor enthalten. Die Prüfung erfolgt in derselben Weise wie beim Kalisalpeter.

III. Ammoniaksalpeter.

Dieser reagiert fast immer sauer. Man prüft qualitativ durch Erhitzen einer kleinen Menge, wobei Ammoniakgas abgegeben wird. Den Stickstoffgehalt bestimmt man im Lungeschen Gasvolumeter, freie Säure durch Titrieren mit Natronlauge. Eine rote Farbe deutet auf Eisen, das in gewöhnlicher Weise bestimmt wird.

IV. Barytsalpeter.

Qualitativ erkennt man ihn an der grünen Flamme unter dem Lötrohre. Quantitativ prüft man ihn wie Kalisalpeter.

V. Schwefel[1]).

Man prüft auf Säure durch Kochen einer fein geriebenen Probe mit destilliertem Wasser und Eintauchen von Lackmuspapier. Saurer Schwefel muß wieder zerkleinert und gewaschen werden. In einem Porzellantiegel unter einer Glocke verbrannt, darf er keinen Rückstand (Erde und Oxyde) hinterlassen. In Frankreich darf Rohschwefel dritter Güte nicht mehr als 3 % Rückstand haben, in Großbritannien darf raffinierter Schwefel nur 0,15 %, in Amerika 0,25 %, in Frankreich und der Schweiz gar keinen Rückstand haben.

Hellgelbe oder rötliche Farbe läßt auf Arsen schließen, dessen Vorkommen nicht geduldet wird. Man prüft durch längeres Kochen mit Salpetersäure, Abgießen der Flüssigkeit und Neutralisieren des Restes mit kohlensaurem Ammoniak, wonach Silbernitrat keinen gelben Niederschlag geben darf. Man kann auch den Schwefel mit wässerigem Ammoniak behandeln und sodann mit Salzsäure versetzen, wobei gelbes Schwefelarsen nicht ausfallen darf.

VI. Holzkohle.

Die Untersuchung beschränkt sich meist auf die physikalischen Eigenschaften. Gute Holzkohle hat einen tiefschwarzen, sammetartigen Bruch, darf poliertes Kupfer nicht ritzen und soll gut klingen. Braune Kohle erkennt man an der Farbe, zu stark gebrannte ist hart und klingt metallisch. Faulbaumholz hat einen dichten Bruch und rundes, braunes Mark, Weidenholz ein rundes schwarzes, Erlenholz ein dreieckiges und Haselholz ein kleines, rundes und schwarzes Mark. Falls eine quantitative Bestimmung erforderlich ist, so wird die Kohle in üblicher Weise zu Kohlensäure und Wasser in einem Rohre verbrannt, woraus sich Kohlenstoff und Wasserstoff berechnen lassen. Die Differenz nach Abzug der Asche gibt den Stickstoff und Sauerstoff.

VII. Holzmehl.

Holzmehl wird als Zumischpulver zu Dynamit, seltener als Bestandteil von Pulver verwendet. Es soll frei von Säure sein, und für gewöhnlich verlangt man einen solchen Feinheitsgrad, daß es durch ein Sieb von 20 Maschen auf den Linearzentimeter hindurchgeht. Man prüft auf die Verbrennlichkeit durch Mischen von 1 Teil Holzmehl mit 3 Teilen Kalisalpeter in einem Holzmörser und Verbrennen in einem leicht be-

[1]) Vgl. Bd. I, S. 265 ff.

deckten Tiegel, wobei der Rückstand nicht mehr als 10% betragen soll. Die Dauer der Verbrennung wird durch Einfüllen eines Teiles dieser Mischung in eine Metallrinne und Anzünden an einem Ende beobachtet.

Eine der besten europäischen Explosivstofffabriken stellt folgende Bedingungen an das Holzmehl. Es muß aus weißem, harzfreiem Holze hergestellt sein. Bei seiner Herstellung dürfen Chemikalien oder andere Reinigungs- und Bleichmittel nicht verwendet werden. Das Holzmehl muß frei von Verunreinigungen sein, und besondere Vorsicht getroffen werden, daß weder Nägel noch andere Metallteile vorhanden sind. Der Feuchtigkeitsgehalt darf 5% nicht überschreiten. Es muß durch ein Sieb von 20 Maschen auf den Linearzentimeter gehen, aber nicht mehr als ein Drittel davon durch ein solches von 40 Maschen. Beim Trocknen darf das Holzmehl weder Säuredämpfen, noch zu starker Hitze ausgesetzt werden, damit keine Essig- oder andere Säure, oder sonst unerwünschte flüchtige Bestandteile enthalten sind.

VIII. Salpetersäure[1]).

Von der zur Herstellung von Nitroglyzerin, Schießbaumwolle etc. verwendeten Salpetersäure verlangt man heutzutage, daß sie mindestens 94% Monohydrat und nicht mehr als 1% Untersalpetersäure enthalte, ferner frei von Chlor und Sulfaten sei. In sehr vielen Fabriken wird jedoch die Salpetersäure mit 96% Monohydrat und nicht über 0,75% Untersalpetersäure verwendet. Die englische Regierung berechnet die salpetrige Säure als HNO_2, wovon nicht mehr als 1,5% gestattet sind[2]). Man prüft qualitativ auf Chlor, Sulfat und Eisen in der üblichen Weise. Salpetrige Säure ist stets vorhanden, wenn die Säure nicht rein weiß ist. Man untersucht quantitativ

a) Auf Salpetersäuremonohydrat, indem man in einem Kolben von 100 ccm mit eingeriebenem Glasstöpsel etwas Wasser abwägt, sodann 10 ccm Salpetersäure aus einer Pipette einfließen läßt, abermals wägt und bis zu 100 ccm auffüllt. Von der sorgfältig geschüttelten Mischung nimmt man 10 ccm und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung und Methylorange

---

[1]) Vgl. Bd. I, S. 324 ff.

[2]) Diese Berechnungsart ist allerdings insofern unrichtig, als in konzentrierter Salpetersäure keine salpetrige Säure, sondern Untersalpetersäure enthalten ist. Da aber die letztere bei der Mischung mit konzentrierter Schwefelsäure in gleiche Moleküle Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure übergeht und die so enstandene Salpetersäure wirksam für Nitrierungszwecke ist, so ist die englische Berechnungsart eigentlich ganz rationell, da sie nur das bei der Anwendung unwirksame (als HNO_2) angibt. G. L.

als Indikator. Genauere Resultate erzielt man, wenn man ungefähr 2 g, wie oben angegeben, im Kolben abwägt und das Ganze nach Verdünnen mit Wasser titriert (Ausführlich Bd. I, S. 330).

b) Auf salpetrige Säure (Untersalpetersäure). Die von Lunge angegebene Vorschrift ist nunmehr überall eingeführt. Man gibt in ein Erlenmeyersches Kölbchen eine etwas kleinere als die ungefähr nötige Menge von $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung und läßt aus einer genauen Pipette 2 ccm Salpetersäure Tropfen für Tropfen unter fortwährendem Umschwenken einfließen, wobei die Pipette knapp über der Chamäleonlösung zu halten ist. Man verdünnt hierauf mit Wasser und titriert weiter mit Permanganat, bis die entstehende Rosafärbung mindestens eine Minute lang anhält[1]). 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung entspricht 0,004604 g Untersalpetersäure. Das gefundene Gewicht an Untersalpetersäure wird durch das spez. Gew. der Salpetersäure dividiert und mit 100 multipliziert und ergibt dann das Volumgewicht an Untersalpetersäure in Prozenten Monohydrat.

IX. Schwefelsäure.

Diese muß mindestens 96 Proz. Monohydrat enthalten, wird jedoch häufig mit 97 Proz. verlangt. Sie soll frei von Eisen und anderen mineralischen Bestandteilen sein und kein Arsen enthalten. Man prüft quantitativ durch Titrieren einer gewogenen Menge mit $^1/_{10}$ N.-Sodalösung und Methylorange als Indikator. Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas durch eine Mischung von 50 g Schwefelsäure mit 800 ccm destillierten Wassers darf kein gelber Niederschlag von Schwefelarsen entstehen.

X. Baumwolle.

Diese soll frei von Schalen, Samen und sonstigen fremden Bestandteilen, sowie von kurzen Fasern und Staub sein. Rohbaumwolle soll in England nach 4-stündiger Behandlung im Soxhletapparate mit 100 ccm Äther nicht mehr als 1,1 Proz. Fett und im Luftbade bei 100° getrocknet nicht mehr als 8 Proz. Feuchtigkeit enthalten. Gut gereinigte Baumwolle darf nicht alkalisch reagieren und soll in destilliertem Wasser binnen zwei Minuten zu Boden sinken, ferner nur Spuren von Chlor, Kalk, Magnesia, Eisen, Schwefelsäure und Phosphorsäure zeigen. Im Augenblicke der Nitrierung soll die Baumwolle nicht mehr als 0,5 Proz. Feuchtigkeit enthalten.

---

[1]) Die von mir selbst gegebene Vorschrift zur Bestimmung der niedrigeren Stickstoffsäuren weicht von der obigen etwas ab; vgl. Bd. I, S. 329 f. G. L.

XI. Glyzerin.

Dieses soll ein spez. Gew. von mindestens 1,262 besitzen u muß frei von Kalk, Schwefelsäure, Chlor, Arsenik, Zucker und sonstig Verunreinigungen sein. Es soll durchsichtig und nur sehr leicht gefärl sein und darf keine freie Säure enthalten, außer Spuren von Fettsäur Auf der Hand verrieben, soll es keinen unangenehmen Geruch, höchste einen solchen von Karamel zeigen. Mit einer 10-proz. Lösung vo Silbernitrat zu gleichen Teilen gemischt, soll es nach 10 Minuten kei schwarze Trübung geben. (Anderswo wird verlangt, daß es mit ei Viertel seines Volumens an 10-proz. Silbernitratlösung an einem dunkl Orte nach 15 Minuten keine dunkelbraune Färbung zeigen soll, ferne daß es mit dem gleichen Volumen normaler Fehlingscher Lösung g mischt, nach 12-stündigem Stehen im Dunkeln keine Reduktion zei darf.) Mit 1 Teil Salpetersäure und 2 Teilen Schwefelsäure nitri muß das daraus erzeugte Nitroglyzerin sich nach 10 Minuten glatt u ohne Flocken scheiden lassen. Wird das so erzeugte Nitroglyzerin Wasser gegossen, so darf sich dieses nicht milchig trüben und muß s bald nach dem Waschen klar werden. Man prüft auf das spez. Ge in einem Sprengelschen Pyknometer, ferner qualitativ auf Chlor du Silbernitrat, auf Schwefelsäure durch Chlorbaryum, auf Kalk durch ox saures Ammon, auf Fettsäure durch die vorhin beschriebene Silberpr Die organischen und unorganischen Rückstände werden gefunden, ind man 25 g Glyzerin in einer Platinschale auf dem Wasserbade oder Sandbade unter 160° langsam verdampft, bis der Rückstand ziemlich dick geworden ist, dann endgültig in einem Luftbade bei 160° zur Trockne verdampft, wobei man jedoch nach Schalkvijk wiederholt etwas Wasser in den Rückstand spritzt, um Verdicken zu verhindern. Nach Verdampfung zur Trockne kühlt man im Exsikkator und wieg den Rückstand, welcher die Summe der organischen und unorganischen Verunreinigungen ergibt. Hierauf verascht man den Rückstand durch Glühen der Platinschale und wiegt nach abermaligem Abkühlen im Exsikkator; die Asche ist nun die Menge der unorganischen, und die Gewichtsdifferenz die der organischen Verunreinigungen. Erstere sollen nicht mehr als 0,25 Proz. und letztere nicht mehr als 0,10 Proz. be tragen. Manchmal wird verlangt, daß eine 50-proz. Lösung, mit Unter salpetersäure behandelt und zwei Stunden lang auf einem Wasserbad erhitzt, keinen Niederschlag geben soll, auch wenn sie dann weiter ve dünnt wird. Zur Nitrierung gibt man die Mischsäure in ein Becherglas das man mit der Hand in einen Eimer kalten Wassers eintaucht un stetig herumschwenkt, während man das Glyzerin langsam einlaufe läßt. Nach beendigter Nitrierung gibt man das Gemisch in einen Scheid

trichter und läßt das abgeschiedene Nitroglyzerin, sowie die Abfallsäure in langen Büretten $^{1}/_{2}$ Stunde lang stehen. Multipliziert man die Anzahl der ccm Nitroglyzerin mit dem spez. Gew. von 1,600, so erhält man das Gewicht des gebildeten Nitroglyzerins, das mindestens 200 Proz. des Glyzerins betragen soll.

XII. Benzol, Toluol, Naphtalin, Phenol.

(Siehe in dem Abschnitte „Steinkohlenteer" dieses Bandes.)

XIII. Kieselguhr.

Wird gewöhnlich in genügender Reinheit im Handel gefunden. Den Gehalt an organischen Bestandteilen findet man durch Glühen, Eisenoxyde, schwefelsaure Tonerde und andere Verunreinigungen in der üblichen Weise. Die Saugfähigkeit prüft man durch Vermischen einer gewogenen Menge Nitroglyzerin mit einer gewogenen Menge Kieselgur, Einfüllen der Mischung in eine Holzform und Pressen mit einem Holzstempel, der durch ein bestimmtes Gewicht belastet ist. Die Holzform ist beiderseits offen und wird unten durch ein Stück Pergamentpapier bedeckt. Bei einem beliebig gewählten Gewichte, gewöhnlich 10 Kilogramm pro Quadratzentimeter bei 10 Zentimeter Höhe der Mischung, soll kein Nitroglyzerin austreten.

XIV. Vaselin.

Dieses wird hauptsächlich in England bei der Erzeugung des rauchlosen Pulvers verwendet. Es soll frei von fremden Bestandteilen, Schuppen und Flecken sein, einen Flammpunkt von mindestens 400° Fahrenheit (205° Celsius) haben und bei 100° Fahrenheit ($37^{7}/_{9}$° Celsius) mit dem Aräometer nicht weniger als 0,87 spez. Gew. zeigen. In einer offenen Schale über kochendem Wasser abgedampft, soll es nach zwölfstündigem Erhitzen nicht mehr als 0,2 Proz. verlieren. Der Schmelzpunkt soll nicht unter 86° Fahrenheit (30° Celsius) sein und das Vaselin keine festen mineralischen Bestandteile enthalten, sowie frei von Säure sein.

XV. Aceton.

Kommt im Handel jetzt meist in grosser Reinheit vor. Es verrät sich durch seinen charakteristischen Geruch, welchen es aber mit Methyläthylketon und anderen Acetonölen gemein hat. Nach Schwicker kann

$^1/_{10000}$ Proz. Aceton noch entdeckt werden, wenn man zu der zu prüfende Lösung einige Tropfen Ammoniak von 0,890 spez. Gew. und 2 Tropfen $^1/_{10}$ N.-Jodlösung fügt. Es bildet sich ein wolkiger Niederschlag von Stickstoffjodür, der beim Umschütteln oder leichten Erwärmen verschwindet und einen Niederschlag von Jodoform entstehen läßt.

In Deutschland und Österreich verlangt man

1. daß das Aceton vollkommen klar und wasserhell sei;
2. daß es sich mit destilliertem Wasser in jedem Verhältnisse mischen lasse und diese Mischung weder sofort noch nach längerem Stehen eine Trübung oder einen Niederschlag zeige;
3. daß es vollkommen neutral sei;
4. daß es mit dem Gewichtsthermoalkoholometer bei 150° mindestens 98,2 Proz. zeige;
5. daß es nicht mehr als 0,1 Proz. Aldehyd enthalte;
6. daß bei der jodometrischen Bestimmung des Gehaltes mindestens 98 Proz. reinen Acetons gefunden werden;
7. daß, bei 58° destilliert, mindestens 95 Proz. Aceton übergehen.

In England verlangt man, daß die Flüssigkeit echtes Aceton ohne andere als kleine Mengen von Stoffen sei, welche normale Produkte bei der Erzeugung sind. Es muß farblos und ganz durchsichtig sein und mit destilliertem Wasser in jedem Verhältnisse gemischt, keine Trübung geben, auch beim Abdampfen auf dem Wasserbade keinen Rückstand hinterlassen. Das spez. Gew. bei 15,5° soll nicht mehr als 0,800 sein. Wenn bei 15,5° zu 100 ccm Aceton ein ccm einer 0,10-proz. Lösung von reinem Kaliumpermanganat zugefügt wird, so muß es die deutliche Färbung mindestens 30 Minuten lang beibehalten. Es soll außerdem nicht mehr als 0,002 Proz. Kohlensäure enthalten und überhaupt ganz neutral sein.

Die Prüfung mit dem Gewichtsthermoalkoholometer erfolgt durch einen von G. H. Schulze in Berlin hergestellten Apparat. Die Aldehydbestimmung erfolgt durch Reduktion einer Silberlösung, welche aus 3 g krystallisierten Silbernitrats, 3 g Ätznatron und 20 g Ammoniaklösung (von etwa 0,9 spez. Gew.) und Auffüllen auf 100 ccm hergestellt wird. Diese Lösung hält sich im Dunkeln längere Zeit. 10 ccm des zu prüfenden Acetons werden mit 10 ccm destillierten Wassers und mit 2 ccm der wie oben hergestellten Silberlösung versetzt und bedeckt eine halbe Stunde lang im Dunkeln stehen gelassen. Hierauf gießt man die Flüssigkeit vom reduzierten Silber ab und prüft mit Hilfe einer verdünnten Lösung von möglichst hellem Schwefelammonium, ob noch überschüssiges Silber vorhanden ist. Ist dies der Fall, so beträgt der Aldehydgehalt des Acetons weniger als 0,1 Proz. Der Silberüberschuß zeigt sich auch durch einen braunschwarzen Niederschlag oder eine braune Trübung der Flüssigkeit.

Die jodometrische Bestimmung des Acetons wurde zuerst von .rämer angegeben. Es wird nämlich Aceton durch überschüssige Jodlösung bei Gegenwart von Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur nach folgender Gleichung quantitativ in Jodoform verwandelt:

$$\text{I.}\quad 6\,NaOH + 3\,J_2 = 3\,NaJ + 3\,NaOJ + 3\,H_2O$$

$$\text{II.}\quad CH_3 . CO . CH_3 + 3\,NaOJ = 2\,NaOH + CH_3 . CO_2Na + CHJ_3.$$

Es wird also ein Molekül Aceton durch 6 Atome Jod in ein Molekül Jodoform übergeführt. 58 g Aceton entsprechen daher 761,1 g gebundenen Jods. Die nicht in Verwendung gekommene Jodmenge bleibt nach I. als Na J und Na OJ bestehen und wird bei der Neutralisation mit Salzsäure wieder frei:

$$NaOJ + NaJ + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O + J_2$$

und sie kann mit Hilfe von Natriumthiosulfat gemessen werden.

Zur Analyse werden etwa 8 g Aceton genau gewogen und auf 1 l mit Wasser verdünnt. 10 ccm dieser Lösung kommen in eine mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche von 250 ccm Inhalt, werden darin mit 50 ccm Normalnatronlauge versetzt und 50 ccm $^1/_5$ N.- oder $^1/_4$ N.-Jodlösung zufließen gelassen. Man schüttelt $^1/_2$ Stunde lang kräftig durch, spült den Stöpsel in die Flasche ab, läßt 50 ccm Normalsalzsäure zufließen und titriert das frei gewordene Jod durch $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von klarem Stärkekleister bis zum Verschwinden der Farbe. Die Anzahl der Kubikzentimeter Thiosulfatlösung wird auf Jodlösung umgerechnet und von den verwendeten 50 ccm abgezogen. Die Differenz wird in Gewichtsprozenten des Acetons ausgedrückt, wobei zu berücksichtigen ist, dass 1 g Aceton = 517,26 ccm $^1/_5$ N.-Jodlösung oder 413,8 $^1/_4$ N.-Jodlösung entspricht.

Die Alkalinität wird geprüft, indem man zu 100 ccm Aceton, welche mit einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung versetzt sind, 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Sodalösung zufließen läßt, worauf deutliche Rotfärbung eintreten muß. Eine Lösung von Quecksilberchlorid darf im Aceton keine Trübung hervorrufen.

Die englische Vorschrift für die Prüfung des Säuregehaltes besagt, daß 50 ccm Aceton mit 50 ccm destillierten Wassers verdünnt und mit 2 ccm Phenolphtaleinlösung (1 g auf 1000 ccm 50-proz. Alkohols) versetzt mit $^1/_{100}$ N.-Sodalösung aus einer Bürette titriert werden, wobei 1 ccm Sodalösung 0,0006 g Essigsäure entspricht.

Die Bestimmung des Siedepunktes von Aceton muß mit gewisser Vorsicht ausgeführt werden, um ein genaues Resultat zu ergeben. Man wägt 80 bis 100 g Aceton in ein getrocknetes Kölbchen von etwa 150 ccm Inhalt ein, stellt es auf eine 20 cm im Quadrat große und 5 mm dicke Asbestplatte, in deren Mitte ein Loch von 20—25 mm herausgeschnitten

ist, und erhitzt es mit freier Flamme. Da das Kölbchen etwa 40 mm Durchmesser am Boden hat, so steht es somit mit Ausnahme des von der Flamme berührten Loches auf allen Seiten auf der Asbestplatte auf und ist gegen die Erhitzung durch Strahlung geschützt. Das Destillat wird in einem trockenen tarierten Fläschchen aufgefangen und gewogen. Aus den angewendeten und erhaltenen Quantitäten kann man den Prozentsatz des bei der Siedetemperatur übergegangenen Produktes leicht berechnen.

XVI. Äthyläther und Essigäther.

Beide kommen im Handel sehr rein vor. Es genügt, sie auf etwaigen Säuregehalt nach der beim Aceton angegebenen Methode zu prüfen, ferner durch Verdampfen einer kleinen Menge zu sehen, ob ein Rückstand oder fremder Geruch verbleibt (Genauere Prüfungen Bd. III).

XVII. Alkohol.

Kann im Handel in beliebiger Reinheit erhalten werden. Über seine Prüfung siehe Bd. III.

B. Fertige Explosivstoffe.

I. Schwarzpulver.

a) Qualitative Untersuchung.

Das Pulver wird vorerst auf seine physikalische Beschaffenheit geprüft. Es soll, selbst wenn zerrieben, keine Verschiedenheit der Farbe zeigen, noch dürfen sich scharfe Teile wahrnehmen lassen. Über die Hand oder ein Blatt Papier laufen gelassen, darf es nicht abfärben. Die Körner müssen fest sein, und das Pulver muß beim Zerreiben sich vorerst in eckige Splitter zerteilen. Je nach der Pulvergattung sollen die Körner sich innerhalb gewisser, durch Siebgarnituren zu prüfender Größen bewegen.

Das kubische Gewicht, nämlich das Gewicht eines Liters Pulver, wird durch das Normallitermaß bestimmt. Das absolute spezifische Gewicht wird gegenwärtig meist durch den Dichtigkeitsmesser von Bianchi geprüft, das von grobkörnigem oder prismatischem Pulver durch den Bodeschen Dichtigkeitsmesser (sämtlich von A. & R. Hahn in Cassel zu beziehen).

Man bestimmt den Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen im ›uftbade oder Wasserbade. Die einzuhaltende Temperatur ist 85—90°, a England 160° Fahrenheit (71° C.), in Frankreich 70°. Man prüft ualitativ durch Extrahieren einer kleinen Menge Pulver auf einem Filter ait heißem Wasser und Untersuchen nach dem bei Salpeter angegebenen 'erfahren. Schwefel findet man durch Übergießen einer kleinen Menge iit Schwefelkohlenstoff und Abdampfen der abgegossenen Lösung in inem Porzellanschälchen, wobei Schwefelkrystalle entstehen. Kohle ndet man durch Digerieren einer kleinen Menge Pulver mit Schwefel- :ohlenstoff, Filtrieren, Auswaschen mit heißem Wasser, Trocknen des 'ilters und mikroskopische Untersuchung des Rückstandes.

b) Quantitative Untersuchung.

1. Salpeter: Man bringt 5 g des Pulvers auf ein mit Wasser an- ,efeuchtetes Filter und laugt den Salpeter durch wiederholtes Aufgießen :leinerer Mengen heißen Wassers vollstäñdig aus. Nach vorsichtigem Eindampfen der Lösung verdampft man bei 280° zur Trockne und wägt len Rückstand.

2. Schwefel: Die gegenwärtig gebräuchlichste Methode ist die on Gay-Lussac. Nach der deutschen Vorschrift mischt man 5 g fein erriebenen Pulvers mit der gleichen Menge leicht geglühten Natrium- carbonats, setzt hierauf 5 g Kaliumnitrat und 30 g Natriumchlorat iinzu. Das Ganze wird in einem Mörser innig gemischt, sodann in inem Platintiegel anhaltend erhitzt, bis es weiß geworden ist, die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und schließlich die entstandene Schwefelsäure lurch Chlorbaryum gefällt (vgl. Bd. I, S. 275). Das niedergeschlagene Baryumsulfat wird in einem gewogenen Filter gesammelt, sorgfältig gewaschen, getrocknet und gewogen, woraus sich dann der Schwefel- gehalt berechnet.

In Großbritannien und Frankreich wird nach dem von Millon vorgeschlagenen Verfahren gearbeitet. Man oxydiert 1 Teil Pulver mit 11 Teilen reiner konzentrierter Salpetersäure und 2 Teilen reinem Kaliumchlorat durch langsames Erhitzen. Nach Beendigung der Gas- entwicklung wird eine neue kleine Menge Kaliumchlorat eingetragen und dies so lange wiederholt, bis die Flüssigkeit vollkommen klar und gelblich geworden ist, wobei die verdampfende Flüssigkeit stets durch neue Salpetersäure ersetzt wird. Man verjagt schließlich alle Salpeter- säure durch Verdampfen, löst den Rückstand mit heißem Wasser auf, versetzt die Lösung mit Chlorbaryum und verfährt sodann wie ge- wöhnlich.

Petersen (Zsch. anal. Chem. 42, 406) schlägt vor, den Schwefel wie folgt, zu bestimmen: Man kocht 0,8 g Pulver mit 40 ccm einer 2-proz. Natriumhydratlösung durch 20 Minuten hindurch, gibt alsdann 50 ccm einer 3-proz. Lösung von chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd hinzu, kocht 5 Minuten lang, säuert mit Salzsäure an und filtriert. Das gebildete Sulfat wird zur Vertreibung von Salpetersäure abgedampft und dann in üblicher Weise als Baryumsulfat gefällt. Ohne Abdampfen erhält man etwa 0,1 Proz. zu viel Schwefel.

3. Kohle: Der Gehalt an Kohle wird gewöhnlich durch Gewichtsdifferenz gefunden. In Deutschland besteht die Vorschrift, daß man das von der Bestimmung des Salpeters erhaltene Filter mit dem Rückstande an Schwefel und Kohle wieder in den Trichter gibt und diesen in einen mit warmem Wasser von 30 bis 40° geheizten Metalltrichter stellt. Man gießt nun in dieses Filter reinen Schwefelkohlenstoff, dem man den vierten Teil Alkohol zugesetzt hat, wäscht schließlich mit reinem Alkohol aus, trocknet das Filter bei 90° und wiegt es. Das Gewicht abzüglich des Gewichtes des Filters gibt den Gehalt an Kohle, die Differenz den an Schwefel.

II. Nitrozellulose.

a) Qualitative Untersuchung.

Man wird meist unter der Lupe, wenn nötig unter dem Mikroskope, feststellen können, ob das zu untersuchende Produkt Nitrozellulose enthält. Nach Kindt kann man Schießbaumwolle von Baumwolle unterscheiden durch Behandlung einer Lösung von Jod in Jodkalium und nachherige Befeuchtung mit verdünnter Schwefelsäure; Baumwolle wird blau, Schießbaumwolle gelb gefärbt. Betrachtet man Nitrozellulose unter dem Mikroskope im polarisierten Lichte, so erscheint nichtnitrierte Zellulose hellgelb bis rötlich, während hochnitrierte Zellulose hell oder dunkelblau aufleuchtet. Weniger stark nitrierte Zellulose erscheint manchmal grau[1]). Es ist wichtig, daß kein anderer Nitrokörper sich in

[1]) Die abweichende Angabe in Guttmann, „Industrie der Explosivstoffe" S. 369, beruht auf einer Umstellung der Worte „farblos" und „irisiert" beim Umbrechen des Satzes. Das dort erwähnte Verhalten im polarisierten Lichte wurde aus Désortiaux, „Les Poudres etc." übernommen. Seitdem haben in dem in London geführten Prozesse „Heidemann gegen die Smokeless Powder Company" bei dem auch der Verfasser intervenierte, umfangreiche Prüfungen von Nitrozellulose im polarisierten Lichte stattgefunden, und Lunge und Weintraub haben in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1899, S. 471 ff. die Frage systematisch studiert.

im Gemenge befinde, denn es ist wahrscheinlich, daß die meisten derselben im polarisierten Lichte gefärbt erscheinen. Von Dinitrotoluol ist es sicher, daß es dasselbe Verhalten zeigt wie Nitrozellulose.

b) Quantitative Untersuchung.

Für die Prüfung von Nitrozellulose, und insbesondere von Schießbaumwolle, wird stets in der Übernahmsbedingung ein systematischer Gang der Analyse vorgeschrieben.

1. Feuchtigkeit: Man entnimmt ein sorgfältig hergestelltes Muster, zerreibt es mit der Hand und drückt es durch ein feines Metallsieb. Man stellt sodann durch Aufbiegen von Papierbogen kleine Papiertassen her, auf welchen man die Nitrozellulose in einem Luftbade bei 40 bis 50° bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Die gesamten Analysen werden auf Trockengewicht berechnet.

2. Aschengehalt: 5 g getrockneter Nitrozellulose werden mit etwas reinem Paraffin in einem gewogenen Platin- oder Porzellantiegel verbrannt. Man kann dies durch Nachhilfe mit einem glühenden Platindrahte befördern, damit die Veraschung bei möglichst niedriger Temperatur erfolge. Die Asche wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak aufgenommen und wiederholt auf 200° erwärmt bis zur Gewichtskonstanz.

3. Kohlensaurer Kalk: 5 g Nitrozellulose werden mit 100 ccm Wasser und 20 ccm $^1/_4$ N.-Salzsäurelösung bei 15° versetzt. Man kocht die Mischung 6 bis 7 Minuten lang, filtriert sie, wäscht nochmals aus und läßt die abgelaufene Lösung abkühlen. Hierauf titriert man mit $^1/_4$ N.-Sodalösung und Methylorange oder Lackmustinktur als Indikator. Aus der Differenz zwischen den verbrauchten Kubikzentimetern Salzsäure und Sodalösung berechnet man den Gehalt an Alkali. Oder man digeriert 5 g Nitrozellulose 24 Stunden lang mit $^1/_2$ N.-Salzsäure, filtriert den Rückstand, wäscht ihn wiederholt aus und trocknet ihn. Der Gewichtsunterschied ergibt den Gehalt an kohlensaurem Kalke.

In England schüttelt man 15 Minuten lang 3 g trockener Nitrozellulose mit 20 ccm $^1/_2$ N.-Salzsäure, die mit ungefähr dem zweifachen Volumen Wasser verdünnt ist. Die Mischung wird filtriert und die Nitrozellulose in dem Filter bis zur Neutralität gewaschen. Man fügt sodann 20 ccm $^1/_2$ N.-Sodalösung zu dem Waschwasser und bestimmt die Menge neutralisierter Soda durch die $^1/_2$-Normalsäure.

4. Stabilitätsprobe: Etwa 1 g wird der S. 508 ff. ausführlich beschriebenen Stabilitätsprobe unterworfen. In Deutschland soll Schießbaumwolle eine Temperatur von 80° 25 Minuten lang aushalten, in England für Cordit 170° F. ($76^2/_3$° C.) 10 Minuten lang. Schieß-

baumwolle, welche kohlensauren Kalk enthält, wird von demselben vorher durch Waschen mit kaltem Wasser, manchmal auch durch verdünnte Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser bis zur Neutralität befreit.

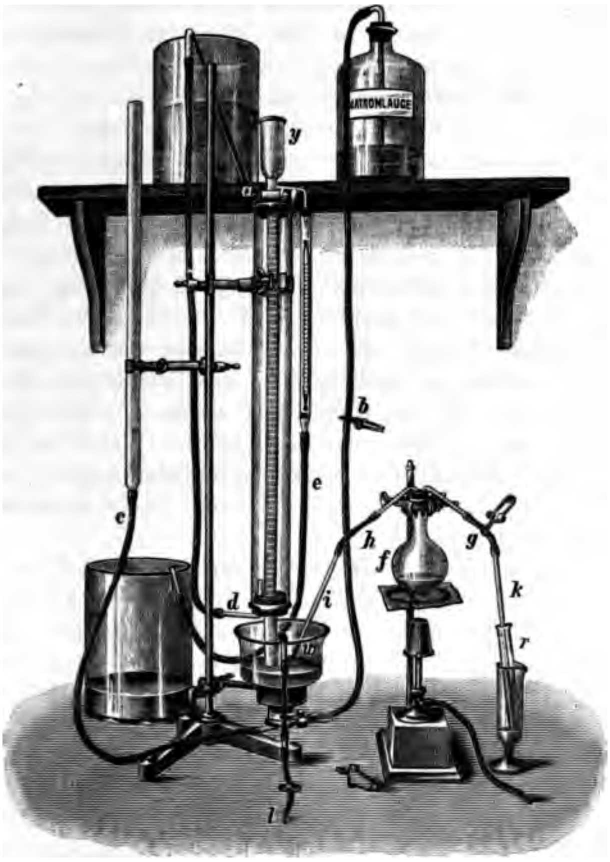
5. Entzündungstemperatur: Man gibt 0,05 g Nitrozellulose in ein Probierglas, welches in einem auf 100° erhitzten Ölbade steht. Man läßt die Temperatur allmählich ansteigen und notiert die Temperatur, bei welcher die Nitrozellulose Feuer fängt. Für gute Schießbaumwolle soll dies nicht unter 180° stattfinden.

6. Stickstoffbestimmung: Dieselbe wird gegenwärtig fast allgemein mit dem Lungeschen Gasvolumeter (Bd. I, S. 158 u. 316) ausgeführt. Man wägt etwa 0,6 g Nitrozellulose in einem kleinen Wägefläschchen genau ab, fügt etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzu und läßt 20 bis 30 Minuten lang stehen, bis die Nitrozellulose vollständig aufgelöst ist. Hierauf wäscht man sie mit konzentrierter Schwefelsäure in das Nitrometer ein, spült mit etwa 10 ccm verdünnter Schwefelsäure nach und wäscht auch den Fülltrichter des Nitrometers damit aus. Nach erfolgtem Schütteln des Nitrometers in der üblichen Weise und Abkühlenlassen liest man die Anzahl der entwickelten Kubikzentimeter Stickoxyd ab, wobei man die Vorsicht gebraucht, die Temperatur endgültig erst nach 20 Minuten zu nehmen. Es wurde dem Verfasser mitgeteilt, daß durch Lösen der Schießbaumwolle in mit Eis gekühlter Schwefelsäure ein Mehrgehalt von etwa 0,2 Proz. Stickstoff gefunden werde, doch haben von mehreren Chemikern gleichzeitig sorgfältigst ausgeführte Versuche diese Ansicht nicht bestätigt.

Die französische Regierung bedient sich der Schlösingschen Methode, welche von Schultze und Tiemann modifiziert und von Dr. R. Schmidt wesentlich verbessert wurde (vgl. Bd I, S. 318 u. 816). Sie ist nicht so rasch und einfach durchzuführen wie die Analyse im Lungeschen Apparate, kann aber vorteilhaft zur Kontrolle dienen. Der hierzu verwendete Apparat ist in Fig. 83 (aus Guttmann, „Industrie der Explosivstoffe") abgebildet. Er besteht aus einem Glaszylinder, in welchem sich eine graduierte Röhre durch zwei Stopfen eingesetzt befindet. Die Röhre trägt oben einen Glashahn *a* mit Trichter *y*. Sie wird in eine Glaswanne *w* eingesetzt, welche unterhalb einen durchbohrten Gummistopfen trägt, und dieser ist durch ein gläsernes T-Stück einerseits mit dem die Natronlauge enthaltenden Gefäße, andererseits mit dem Meßrohre *c* verbunden. Man öffnet den Glashahn *a* und den Quetschhahn *b* und läßt die Natronlauge allmählich in die graduierte Röhre einfließen, wobei das Rohr *c* geschlossen gehalten wird. Sobald die Bürette bis zur Hälfte des Fülltrichters *y* mit Lauge gefüllt ist, schließt man die Hähne *a* und *b* und öffnet *c*. Durch den Schlauch *d*

n den unteren Teil des Glasgefäßes Kühlwasser ein und läuft den Schlauch *e* ab. Man wägt 0,600 bis 0,650 g Nitrozellulose :m verschlossenen Wägegläschen ab und füllt sie in das Gläschen *f*. ʼägegläschen wird sodann mit etwa 25 ccm Wasser nachgespült.

Fig. 83.



Kölbchen sind durch einen doppelt durchbohrten Stopfen zwei hrchen eingelassen, von denen das eine durch entsprechende Verıgen in das Reagensglas *r* und das andere in die mit Natronlauge e Wanne *w* eintaucht. Durch abwechselndes Öffnen und Schließen uetschhähne *g* und *h* wird das Kölbchen nun luftleer gekocht. l alle Luft ausgetrieben ist, schließt man die Quetschhähne *g* und *h* ntfernt die Gasflamme. Hierauf füllt man in das Reagensgläschen *r*

25 ccm konzentrierter Eisenchlorürlösung und 10 bis 15 ccm konzentrierter Salzsäure und saugt dieselben durch Öffnen des Quetschhahns g in das Entwicklungskölbchen f ein, doch so, daß keine Luft hineingerate, und spült mit einigen Kubikzentimetern Wasser nach. Man schließt sodann den Quetschhahn g, setzt das Rohr i unter die Bürette und leitet die Entwicklung des Stickoxydgases durch Erhitzen des Kölbchens ein. Sobald der Gasdruck in dem Kölbchen stärker geworden ist als der äußere Luftdruck, so bläht sich der Verbindungsschlauch auf, worauf man den Quetschhahn h öffnet und so lange unter häufigem Umschütteln des Kölbchens kocht, bis keine Stickoxydblasen mehr in der Natronlauge aufsteigen und andererseits durch das Überdestillieren von Salzsäure ein knatterndes Geräusch entsteht. Man schließt nun den Quetschhahn h und öffnet den Hahn g, setzt die Bürette wieder luftdicht auf den in der Wanne w befindlichen Gummistopfen auf und kühlt so lange, bis das durch e abfließende Wasser dieselbe Temperatur zeigt, wie das durch d in den Kühlmantel eingeführte, was durch in der Glasröhre und in der Röhre e angebrachte Thermometer beobachtet wird. Bringt man nun das Niveau der Natronlauge im Meßrohr durch Heben oder Senken desselben auf gleiche Höhe mit dem Niveau der Natronlauge in der Bürette, so kann man das erhaltene Volumen Stickoxydgas bis auf $^1/_{10}$ ccm genau ablesen und in bekannter Weise den Stickstoffgehalt berechnen. Die in der Wanne befindliche gebrauchte Natronlauge zieht man durch die Schlauchverbindung l in ein unter dem Tische befindliches Gefäß ab.

Die Eisenchlorürlösung wird durch Auflösen von Eisennägeln in konzentrierter Salzsäure hergestellt, wobei das Eisen im Überschusse vorhanden sein muß. Wenn die Wasserstoffentwicklung aufhört, so filtriert man die Lösung warm durch ein Faltenfilter und säuert das Filtrat mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure an. Die als Absperrflüssigkeit dienende Natronlauge hat einen Gehalt von 25 bis 30° B.

Die mit dem Schultze-Tiemannschen Apparate erzielten Resultate sind durchschnittlich etwas höher (etwa 0,2 Proz.) als mit dem Lungeschen Nitrometer. Die von Chenel vorgeschlagene Modifikation der Kjeldahlschen Methode (Mémorial des Poudres et Salpêtres, Bd. 8, S. 45) hat sich nicht eingebürgert.

Der Stickstoffgehalt wird gewöhnlich in Prozenten ausgedrückt; in Frankreich bezeichnet man ihn in ccm NO auf 0° und 760 mm reduziert pro g Nitrozellulose. 1 ccm NO entspricht 0,0627 Proz. N; oder 1 Proz. N = 15,95 ccm NO. Höchst nitrierte Zellulose von der Formel $C_{24}H_{28}(NO_2)_{12}O_{20}$ sollte 14,17 Proz. N oder 226,27 ccm NO pro g ergeben[1].

[1]) Solche ist jedoch bisher noch nie erhalten worden. G. L.

7. Bestimmung der nicht nitrierten Zellulose: 5 g trockener Nitrozellulose werden $^1/_2$ Stunde lang mit einer gesättigten Lösung von Schwefelnatrium gekocht, sodann 24 Stunden lang stehen gelassen und dekantiert. Hierauf kocht man sie abermals $^1/_2$ Stunde lang mit einer frischen Lösung von Schwefelnatrium. Der Rückstand wird auf einem getrockneten Leinwandfilter gesammelt, dessen Gewicht bekannt ist, sodann mit heißem destillierten Wasser gewaschen, bis das Filtrat auf Bleiacetat keine Färbung gibt. Hierauf wäscht man ihn mit verdünnter Salzsäure und schließlich mit Wasser, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Reaktion gibt. Man trocknet das Filter, löst den Rückstand ab und trocknet auf einem Uhrglase bei 50°. Das Gewicht des getrockneten Filters abzüglich des Gewichtes der Asche, welches man durch Kalzinieren des Filters in einem Platintiegel erhält, ergibt das Gewicht der nicht nitrierten Zellulose.

In den Vereinigten Staaten kocht man die Nitrozellulose durch 30 Minuten mit einer Lösung von zinnsaurem Natron, läßt 24 Stunden lang absitzen und dekantiert. Der Rückstand wird ein zweites Mal gekocht, dann auf einem gewogenen Filter filtriert und gewaschen. Sodann wäscht man 3 oder 4 mal mit 5-proz. Salzsäure zur Entfernung metallischer Salze, endlich mit Wasser bis zur Neutralität, trocknet und wägt.

Lunge und Weintraub haben folgendes Verfahren zur Bestimmung der nicht nitrierten Zellulose angegeben (Zsch. angew. Chem. 1899, 473).

In 100 ccm gewöhnlichen Alkohols werden etwa 2 bis 3 g metallisches Natrium gelöst (die Verhältnisse sind für etwa 5 g Nitrozellulose angegeben, wobei die 2 bis 3 g Na schon einen bedeutenden Überschuß darstellen), und, wenn die Flüssigkeit nicht vollständig klar ist (wegen etwaiger Verunreinigungen des Natriums), abfiltriert; dazu werden 100 ccm Aceton gebracht; von den erhaltenen 200 ccm werden 50 ccm für einen später zu erläuternden Zweck aufbewahrt, die übrigen 150 ccm in eine Porzellanschale oder einen Erlenmeyer gebracht und die abgewogene Nitrozellulosemenge eingetragen. Die Wirkung wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf etwa 40 bis 50° unterstützt, wobei von Zeit zu Zeit umgerührt oder geschüttelt wird; nach 20 bis 30 Minuten langer Einwirkung ist die Reaktion beendet; man läßt absitzen und dekantiert die braunrote Acetonäthylatflüssigkeit durch ein Filterchen ab. Der Niederschlag wird mit Alkohol zur Entfernung geringer Mengen der durch Kondensation zwischen Aceton und Natriumäthylat entstehenden Produkte befeuchtet und der Alkohol abdekantiert; nun wird der Niederschlag mit Wasser behandelt, wobei sich der braune Körper auflöst; man filtriert ab, bringt den Rückstand aufs Filter und wäscht

mit heißem Wasser, dem etwas Salzsäure zugegeben ist, aus. Ist die Menge der unangegriffenen Zellulose beträchtlich und kommt es nicht auf die äußerste Genauigkeit an, so kann man sich mit dieser ersten Behandlung begnügen; die zurückgebliebene Zellulose entwickelt jetzt bei richtiger Ausführung im Nitrometer keine Spur von Gas, zeigt aber immer noch eine starke Diphenylaminreaktion, was auf Spuren von Nitrozellulose hindeutet; in der Tat umhüllt der sich massenhaft bildende rotbraune Körper die Fasern, so daß bei der ersten Behandlung hier und da eine Faser der Einwirkung des Gemisches entgeht. Sind daher nur Spuren von unangegriffener Zellulose in der zu analysierenden Nitrozellulose vorhanden, oder will man vollständig sicher gehen, so unterwirft man den Rückstand einer zweiten Behandlung. Der Rückstand wird ein paarmal mit Alkohol nachgewaschen, um das Wasser zu verdrängen, dann zweckmäßig mit den 50 ccm des Acetonäthylatgemisches, die aufbewahrt bleiben, vom Filter in eine Porzellanschale abgespült; es wird nochmals etwa 15 Minuten lang auf 40 bis 50° erwärmt, durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filtrat filtriert, mit heißem Wasser und dann mit Wasser, dem etwas Salzsäure hinzugegeben wird, gewaschen, bei 100° getrocknet und dann gewogen.

Die erhaltene Zellulose ist im feuchten Zustande fast vollständig farblos, mit nur einem sehr geringen, kaum zu merkenden Stich ins Gelbliche; irgend welche stärkere Färbung der Zellulose ist ein Zeichen, daß bei der Ausführung der Analyse irgendwo gefehlt wurde. Bringt man auf das Filterchen 0,1 mg Chlorkalk in etwas salzsaurem Wasser, so wird die Färbung zerstört und man erhält eine schneeweiße Zellulose. Es wird eine 1 bis 3-proz. Salzsäure angewendet, zu der man auf je 100 ccm 2 mg Chlorkalk hinzugibt, und mit 5 ccm dieser Mischung wird die Zellulose befeuchtet; nachher wird mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Enthält die Nitrozellulose nur geringe Mengen von Zellulose (1 bis 2 Proz.), so kann man das Erwärmen mit Acetonäthylatmischung weglassen; ein 10 bis 15 Minuten langes Stehen genügt für die erste Behandlung, doch ist in diesen Fällen die Nachbehandluug, wie schon bemerkt wurde, notwendig. Auch in den Fällen, wo viel Zellulose zugegen ist, kann das Erwärmen durch ein 3 bis 4-stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur ersetzt werden; bei der Nachbehandlung muß aber erwärmt werden.

8. Lösliche Nitrozellulose: Die englische Vorschrift ist, wie folgt: Man gibt genau 50 grains (etwa $3^1/_4$ g) Schießbaumwolle in einen mit Stöpsel versehenen gläsernen Zylinder von 200 ccm Fassungsraum, übergießt sie mit 150 ccm Ätheralkohol und läßt sie 6 Stunden lang unter häufigem Umschütteln digerieren, wonach man absitzen läßt. Sobald

die Lösung oberhalb der Schießbaumwolle klar geworden ist, werden 75 ccm davon in ein kleines, gewogenes Fläschchen gebracht, der größere Teil des Lösungsmittels daraus durch Destillation im Wasserbade entfernt und der Rest im Wasserbade bei einer Temperatur von höchstens 50° (120° F.) ausgetrieben, bis Gewichtskonstanz erreicht ist.

Multipliziert man das Gewicht der extrahierten löslichen Schießbaumwolle mit 4, so erhält man unmittelbar den Prozentgehalt an löslicher Schießbaumwolle im Muster.

Die bisher in Deutschland, Italien, Amerika u. s. w. übliche Methode der Extraktion durch Ätheralkohol gibt nur ungenaue Resultate.

In den Vereinigten Staaten[1]) werden 3 g Schießbaumwolle in einem graduierten Zylinder von 150 ccm mit 50 ccm absolutem Alkohol 30 Minuten lang digerieren gelassen, dann 100 ccm reinen Äthers hinzugefügt und während 12 Stunden häufig geschüttelt. Nach dem Absetzen werden 50 ccm der Lösung in einem Platintiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand als lösliche Schießbaumwolle angesehen. Zur Kontrolle nimmt man ein zweites Mal 50 ccm, schlägt die lösliche Nitrozellulose mit Chloroform nieder und filtriert durch ein gewogenes Leinenfilter. Dieser Niederschlag wird ein zweites Mal mit einer Mischung von 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Äther aufgelöst, wieder mit Chloroform niedergeschlagen, bei 50° getrocknet und gewogen.

III. Nitroglyzerin und Dynamit.

Nitroglyzerin für sich allein kommt selten im Handel vor, höchstens manchmal mit Äthylalkohol oder Aceton versetzt. Eine Untersuchung wird deshalb nur im Fabrikslaboratorium nötig sein. Befindet es sich in einer Lösung, so wäscht man es mit Wasser und filtriert es durch scharf getrocknetes Salz. Den Wassergehalt bestimmt man im Exsikkator über Chlorcalcium (nicht über Schwefelsäure!).

Das Nitroglyzerin muß auf Säure und Alkalinität geprüft werden. Man übergießt eine Probe in einem Scheidetrichter mit destilliertem Wasser, schüttelt kräftig durch und scheidet das Wasser ab. Einige Tropfen Methylorange oder Kongorot zeigen, ob das Nitroglyzerin neutral ist. 1—2 Tropfen $^1/_4$ N.-Salzsäurelösung sollen sofort Farbenumschlag ergeben. Den Stickstoffgehalt bestimmt man durch das Lungesche Gasvolumeter, der bei reinem, trockenem Nitroglyzerin stets mit 18,50%, das ist der theoretischen Zusammensetzung, gefunden wird. Das Nitroglyzerin wird ferner auf Stabilität geprüft. In England soll es für Cordit die Wärmeprobe bei 180° F. ($82^2/_9$° C.) 18 Minuten bestehen.

---

[1]) Williams, Journal of the Franklin Institute, 1899, S. 209.

Falls das Dynamit Nitroglyzerin blofs aufgesaugt und nicht gelatiniert enthält, so ist folgender Gang der Analyse am meisten zu empfehlen[1]). Man behandelt etwas Dynamit mit wasserfreiem Äther und prüft das zurückbleibende Öl, indem man einen Tropfen mit einem Stückchen Filtrierpapier aufsaugt und auf einen Amboß schlägt. Löst man das Öl in Alkohol und versetzt es mit einer Lösung von Schwefelammon in Alkohol, so bildet sich zunächst Polysulfuret, und endlich scheidet sich Schwefel aus. Bringt man einen Tropfen des Öles in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Eisenvitriol und erwärmt diese, so erhält man die Stickoxydreaktion. Bringt man einen Tropfen des Nitroglyzerins in eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte und mit wenig Zinkspänen versetzte Lösung von Jodkaliumstärkekleister, so wird die Flüssigkeit blau. Wenn der ölige Rückstand offenbar gleichförmig ist, sein spez. Gew. etwa 1,6 beträgt und keinen besonderen Geruch zeigt, so kann man annehmen, daß er nur aus Nitroglyzerin bestehe. Hat man unreinen Äther angewendet, so werden sich dessen Verunreinigungen im Rückstande finden. Sind mehr als Spuren von Schwefel, Paraffin oder Harz vorhanden, so scheiden sich dieselben aus dem Nitroglyzerin aus. Um diese zu prüfen, nimmt man etwas von der ausgeschiedenen Substanz und preßt sie zwischen Filterpapier ab. Der Schwefel scheidet sich in Krystallform ab und ist daran, sowie an dem Geruche und seiner Flamme beim Entzünden zu erkennen. Wenn man das von Äther befreite Extrakt mit kaltem Alkohol behandelt, so bleibt Paraffin zurück. Etwa vorhandenes Harz läßt sich durch Kochen mit Sodalösung verseifen und aus der Seife durch Fällen mit Salzsäure wieder isolieren. Falls alle drei Stoffe gleichzeitig im Dynamit vorhanden sind, so dekantiert man zuerst das Nitroglyzerin und preßt den Rückstand zwischen Filterpapier sorgfältig ab; man scheidet sodann durch Kochen mit Sodalösung zuerst das Harz ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet ihn. Einen Teil desselben behandelt man mit Königswasser, um etwa vorhandenen Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln und in Form von Baryumsulfat nachzuweisen; einen anderen Teil kocht man mit Schwefelammonlösung, wobei sich Schwefel unter Bildung von Ammoniumpolysulfuret löst, das Paraffin aber nach dem Erkalten als Kruste auf der Flüssigkeit schwimmt und sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet und weiter geprüft werden kann. Den Rückstand von der Extraktion mit Äther prüft man hernach zunächst mikroskopisch, wobei man Kieselguhr, Holzmehl und Holzkohle durch Struktur und Färbung erkennt. Braunkohle und Steinkohle werden durch die Natur ihrer trockenen Destillationsprodukte (Braunkohle gibt

---

[1]) Hess, Mitteilungen des k. k. Militärkomités, 1881.

Essigsäure oder essigsaures Ammon) unterschieden. Wenn man den Rückstand einäschert, so findet man neben der Holz- oder Kohlenasche die etwa sonst noch vorhandenen Mineralsubstanzen, welche sich ihrerseits auf bekannte analytische Weise erkennen lassen.

Zur quantitativen Untersuchung gibt man entweder eine gewogene Menge von Dynamit auf ein getrocknetes und gewogenes Leinenfilter in einen Trichter und laugt durch häufiges Aufgießen von Äther aus, oder man digeriert eine gewogene Menge mit Äther in einem Erlenmeyerkolben unter häufigem Umschütteln und filtriert das Ganze auf einem Leinenfilter, wonach man noch mehrmals mit Äther nachwäscht. Der Ätherauszug wird in einem gewogenen Becherglase auf einem Wasserbade bei 40° abgedunstet; von dem Augenblicke an, wo der Auszug sich trübt, ist er zu beobachten, und sobald die Trübung wieder verschwunden ist, gibt man das Becherglas über Chlorcalcium unter die Luftpumpenglocke, um es von den letzten Spuren von Äther und Feuchtigkeit zu befreien.

Falls in dem Dynamit außer dem Nitroglyzerin noch Paraffin, Harz, Schwefel oder dergleichen anwesend waren, so wird der von Äther befreite Auszug nach dem Trocknen gewogen und in Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei geht das Harz in Lösung und kann durch Dekantieren und Nachwaschen mit destilliertem Wasser von dem Reste getrennt werden. In dieser Lösung fällt man sodann das Harz durch Salzsäure, sammelt es auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht, trocknet und wägt es sodann.

In dem Rückstande von der vorigen Operation nimmt man das Nitroglyzerin mit hochprozentigem Alkohol auf, dekantiert und spült das zurückbleibende Gemenge von Paraffin und Schwefel mit starkem Alkohol ab, trocknet und wägt es. Um den Schwefel von dem Paraffin zu trennen, erwärmt man das Gemenge mit einer wässerigen Lösung von Schwefelammonium, läßt erkalten, durchsticht die Paraffinschicht, dekantiert, wäscht mit Wasser nach, trocknet und wägt das Paraffin. Die Menge des Nitroglyzerins und des Schwefels wird aus den Differenzen gefunden.

Der Rückstand aus der Extraktion, sofern er nur aus feuerbeständigen Stoffen besteht, wird im trockenen Luftstrome bei 60° getrocknet und gewogen, sodann eingeäschert und nach dem Erkalten wieder gewogen, um aus einer etwaigen Differenz zu erfahren, ob kleine Mengen von organischen Substanzen in dem Rückstande enthalten waren. Enthält er aber auch andere Bestandteile, so wird der Rückstand erst auf einem Filter getrocknet und gewogen, sodann mit heißem, destilliertem Wasser behandelt und die Lauge eingedampft, bei 120° getrocknet und der Rückstand gewogen. Sind Karbonate vorhanden, so wird der Auszug, falls er keine chlorsauren Salze enthält, wieder mit Wasser auf-

genommen, mit Salzsäure neutralisiert, auf dem Wasserbade eingedampft, bei 120° getrocknet und abermals gewogen. Hierdurch werden die Karbonate in Nitrate verwandelt, ohne etwaige organische Extraktivstoffe zu verändern, und aus der Differenz der beiden zuletzt ermittelten Gewichte berechnet man die Menge der vorhandenen Kohlensäure. Die trockene Masse wird hierauf geglüht, nach dem Erkalten mit Salpetersäure befeuchtet, von der freien Salpetersäure wieder befreit und wieder geglüht, endlich nach dem Erkalten gewogen, und man hat dann alle durch Wasser extrahierten Salze als Nitrate vorhanden, die organischen Extraktivstoffe aber zerstört. Die Differenz der beiden letzten Wägungen gibt sonach den Gehalt an organischen Extraktivstoffen.

Wenn in dem wässerigen Extrakte auch chlorsaure Salze enthalten waren, so muß man darin durch Fällung mit salpetersaurem Kalk die Kohlensäure als Calciumkarbonat bestimmen und in einem Teile desselben nach Eindampfen und Glühen die Chlorsäure in Form von Chlorsilber bestimmen. Die Menge der Salpetersäure ermittelt man in einem zweiten Teile des Extraktes durch Überführung derselben in Ammoniak. In dem Rückstande von der Extraktion mit Wasser können nur Holzkohle oder ähnliche organische Stoffe, sowie unlösliche Saugstoffe enthalten sein. Man beseitigt die organischen Stoffe durch Einäschern und wägt den Rest nach der Abkühlung, wodurch man das Gewicht der unlöslichen mineralischen Stoffe erhält. Sollten mehrere mineralische Aufsaugestoffe gleichzeitig vorhanden sein, so kann man sie nach bekannten Methoden aus dem Rückstande einzeln bestimmen. Sind mehrere organische Saugstoffe vorhanden, so kann man deren Verhältnis nur mehr annäherungsweise durch die organische Elementaranalyse schätzen.

Man prüft das Dynamit ferner auf seine Stabilität durch die Wärmeprobe, außerdem durch dreimal wiederholtes Frierenlassen und Auftauen, sowie durch Aussetzen während 8 Tagen und Nächten bei 30° auf ein etwaiges Ausschwitzen von Nitroglyzerin. Die Neigung zur Aufnahme von Feuchtigkeit und eventueller Ausscheidung von Nitroglyzerin wird durch Exponieren über einem mit Wasser gefüllten Gefäße unter einer Glasglocke während 24 Stunden geprüft.

Für *Sprenggelatine und Gelatinedynamit* hat Hess den nachfolgenden Analysengang angegeben, welcher noch heute mustergültig ist.

a) Qualitative Untersuchung. Man schneidet aus der Mitte der Patrone eine Scheibe heraus, zerteilt sie möglichst fein mit Hilfe eines Messers aus Horn oder Holz in kleine Würfel und übergießt sie in einem kleinen Kölbchen mit einem Gemenge aus zwei Teilen wasserfreien Äthers und einem Teile wasserfreien Alkohols. Hierdurch erhält man Nitroglyzerin, Kollodiumwolle, sowie etwa vorhandene Beimengungen

von Kampfer, Harz, Paraffin und Schwefel in Lösung. Der Auszug wird mit einem Überschusse von Chloroform versetzt, wodurch die Kollodiumwolle ausfällt. Man gießt die überstehende Lösung ab und preßt den Rückstand zwischen Filterpapier. Die ausgeschiedene Kollodiumwolle erkennt man an ihrer Entzündlichkeit, an der Explodierbarkeit durch Schlagen zwischen Hammer und Amboß, sowie an ihrem Verhalten gegen Schwefelnatriumlösung, von welcher sie beim Kochen gelöst wird. Beim Kochen mit Salzsäure und Eisenvitriol muß sie die Stickoxydreaktion geben. Die abgegossene Lösung wird auf 30° erwärmt, wodurch der größte Teil des Äthers, Alkohols und Chloroforms verflüchtigt. Sodann steigert man die Temperatur bis auf 80°, wodurch diese Lösungsmittel vollständig entfernt werden. Den Rückstand behandelt man in derselben Weise, wie dies beim Dynamit angegeben wurde. Falls man in dem von Chloraten und Nitraten befreiten Rückstande noch Trinitrozellulose vermutet, so kann man sie erkennen:

1. durch Betrachtung unter dem Mikroskope im polarisierten Lichte. Die Trinitrozellulose zeigt blaue Farbe, während die nicht nitrierte Zellulose ein rotgelbes Farbenspiel zeigt;
2. durch Kochen des Rückstandes mit Salzsäure und Eisenvitriol, wobei Trinitrozellulose die Stickoxydreaktion gibt;
3. durch Kochen des Rückstandes mit alkoholischer Ätzkalilösung und Filtrieren. Wird das Filtrat mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht, so läßt es freie Salpetersäure oder salpetrige Säure erkennen.

b) Quantitative Untersuchung. Man bereitet sich ein Muster, schneidet es mit einem Hornspatel in kleine Würfel und läßt diese 5—6 Tage lang im Exsikkator über Chlorcalcium zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes stehen.

Das beste Mittel, um das Nitroglyzerin und die Kollodiumwolle aus dem gelatinösen Sprengmittel zu entfernen, ist die Behandlung mit Ätheralkohol. Hess hat auch hierfür den Soxhletschen Extraktionsapparat vorgeschlagen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß zur vollständigen Lösung der Nitrokörper aus einer nur wenige Gramm betragenden Menge mindestens 50-maliges Abhebern des Extraktes nötig ist, was ungefähr 24 Stunden lang dauert. Trotz aller Vorsicht ist dabei ein Verdunsten des Nitroglyzerins auch kaum zu vermeiden. Man ist deshalb neuestens von diesem Extraktionsapparate wieder abgekommen und verwendet bloß ein Erlenmeyersches Kölbchen, in welches man etwa 5 g des fein verteilten gelatinösen Explosivstoffes mit 200 ccm Ätheralkohol übergießt und unter häufigem Schütteln einige Stunden lang lösen oder über Nacht stehen läßt. Die Lösung versetzt man mit einem Überschusse von Chloroform und filtriert das zurückbleibende

Gemenge durch ein getrocknetes und gewogenes Leinenfilter. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bei etwa 30° von Ätheralkohol befreit. Falls darin Kampfer enthalten ist, so wird der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Man kann auch den Ätherextrakt sofort filtrieren und erst im Filtrate die Nitrozellulose durch Chloroform fällen, doch ist dies wegen der gelatinösen Natur der Lösung nicht genau.

Der Rückstand auf dem Filter kann noch Nitrozellulose, sowie Zumischpulver enthalten. Man trocknet ihn bei 60° im trockenen Luftstrome und wägt ihn. Sodann verfährt man, wie bei dem Dynamit angegeben, zur Bestimmung löslicher Salze (Salpeter, chlorsaure Salze u. s. w.) und organischer Extraktivstoffe. Einen Teil des Rückstandes kocht man sodann mit einer konzentrierten Lösung von Schwefelnatrium, wodurch die Trinitrozellulose in Lösung geht. Man filtriert die Lösung durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser sorgfältig aus, trocknet und wägt. Aus dem Gewichtsverluste berechnet sich der Gehalt an Trinitrozellulose. Aus einem anderen Teile des Rückstandes zieht man mit verdünnter Salzsäure die etwa vorhandenen Karbonate von Kalk oder Magnesia aus und bestimmt im Auszuge die Basen, während der gewaschene, getrocknete und gewogene Rückstand sodann organische und mineralische Aufsaugstoffe enthält. Letztere lassen sich durch Einäschern bestimmen. Da die Extraktion der Nitrokörper aus dem Gelatinedynamit niemals ganz genaue Resultate ergibt und die Bestimmung der Zumischpulver besser mit größeren Mengen vorgenommen wird, so empfiehlt es sich, eine größere Partie des Explosivstoffes vorzubereiten und stets aliquote Teile desselben gesondert zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile zu benutzen. Man wird so zu genaueren Resultaten gelangen und kann eine Analyse in viel kürzerer Zeit beendigen.

Dr. Scheiding schlägt vor, die Sprenggelatine zuerst mit Äther allein zu behandeln, wodurch bloß das Nitroglyzerin entfernt wird. Hierauf zieht er den Salpeter mit kochendem Wasser aus und aus dem Rückstande durch kalten Essigäther die Nitrozellulose. Wenn der Gehalt an Trinitrozellulose zu bestimmen ist, so extrahiert er zuerst mit Ätheralkohol und dann mit Essigäther.

Explosivstoffe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen werden im allgemeinen nach der für die gelatinierten Dynamite angewendeten Methode zu untersuchen sein. Man wird den nitrierten Kohlenwasserstoff vorerst durch ein geeignetes Lösungsmittel extrahieren und die Beimischungen sodann mutatis mutandis in der üblichen Weise bestimmen.

IV. Pikrinsäure und Pikrate.

Die Untersuchung der Pikrinsäure erfolgt zuerst auf den Gehalt n Pikrinsäure. Dies geschieht am besten durch Bestimmung des tickstoffgehaltes, welcher 18,340 sein soll. Dies läßt sich nicht mit dem asvolumeter ausführen, und es wird dazu die Schultze-Tiemann-che Methode oder die Kjeldahlsche Methode zu verwenden sein. Villiams adaptiert die Kjeldahlsche Methode in folgender Weise:

0,5 g des fein gemahlenen Musters werden in ein langhalsiges jeldahlsches Digerierfläschchen gegeben, und 30 ccm konzentrierter chwefelsäure (in welcher 2 g ganz stickstofffreier Salizylsäure aufgelöst urden) werden darüber gegossen, und das Ganze bis zur vollständigen uflösung bei Seite gestellt. Dies erfordert häufig viele Stunden. Wenn ie Lösung vollständig ist, gibt man allmählich 5 g krystallisiertes latriumthiosulfat hinzu, dann erwärmt man allmählich, bis die heftige leaktion und das Schäumen vorüber sind. Man gibt einen Tropfen etallisches Quecksilber hinzu und kocht stark, bis die Flüssigkeit farb-os und blaß bernsteingelb ist. Bei Pikrinsäure enthaltenden rauch-osen Pulvern sind dazu oft 4—5 Stunden nötig. Endlich oxydiert nan vollständig mit ein wenig Kaliumpermanganat. Dies kann sehr eschleunigt werden, wenn man etwa 15 Minuten nach Beginnen des Kochens 5—10 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzufügt. Nach beendigter Dxydation wird das Fläschchen gekühlt, und sein Inhalt nebst 200 ccm Wasser und etwas Zink oder Platin zur Vermeidung des Stoßens in in Destillationsfläschchen gegeben. Man fügt etwas Kaliumsulfatlösung hinzu, um Quecksilberverbindungen zu zersetzen, and dann genügend Ätzkali, um den Inhalt alkalisch zu machen. Man destilliert in $^1/_2$ N.-Säure und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Ammoniak.

Man bestimmt ferner den Schmelzpunkt nach einer der üblichen Methoden, welcher für reine Pikrinsäure 122,5° ist. Sodann bestimmt man die Feuchtigkeit in der üblichen Weise, die mineralischen Bestandteile durch Verbrennen in einer offenen Schale und den Schwefelsäuregehalt durch sorgfältiges Waschen mit Wasser und Titrieren. Weiter kocht man 10 g Pikrinsäure in 150 ccm Wasser während 10 Minuten und wägt den filtrierten und bei 70° getrockneten Rückstand als Unlösliches. Endlich bestimmt man die Stabilität durch die Wärmeprobe. Von guter Pikrinsäure wird verlangt, daß sie nicht mehr als 0,3 % Feuchtigkeit, 0,3 % mineralische Bestandteile und 0,2 % freie und kombinierte Schwefelsäure, sowie 0,2 % unlösliche Bestandteile enthalte. Für die Wärmeprobe werden in England 30 Minuten bei 160° F. ($71^1/_9$° C.) verlangt. Bei der Analyse der Pikrinsäure enthaltenden, nicht

gelatinierten Stoffe extrahiert man die Pikrinsäure durch Äther und bestimmt den Rest in üblicher Weise.

In Italien wird die Pikrinsäure in folgender Weise geprüft:

A. Feuchtigkeit. 10 g Pikrinsäure werden zwei Stunden lang auf 80°—85° erwärmt. Der Gewichtsunterschied darf nicht mehr als 0,25 Proz. betragen.

B. Ein Probierrohr wird in einem Glyzerinbade erwärmt und so viel Pikrinsäure darin geschmolzen, daß die Quecksilberkugel eines Thermometers ungefähr 2 cm hoch damit bedeckt ist. Man läßt sodann die Pikrinsäure erkalten und rührt dabei mit dem Thermometer. Im Momente des Erstarrens wird die Temperatur abgelesen: sie darf nicht unter 120° sein.

C. Zusammenballen. 5 g Pikrinsäure werden in einer Porzellanschale eine Stunde lang in einem Victor Meyerschen Ofen über kochendem Wasser erwärmt und dürfen dabei nicht zusammenballen.

D. In Wasser unlöslicher Rückstand. 4 g Pikrinsäure werden in 100 ccm Wasser 20 Minuten lang gekocht. Der unlösliche Rückstand wird in einem gewogenen Filter gesammelt. Das Ganze wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; der Rückstand darf 0,1 Proz. nicht übersteigen.

E. In Äther unlöslicher Rückstand. Man verfährt wie in D, jedoch mit 20 g Pikrinsäure; der Rückstand darf nicht mehr als 0,2 Proz. betragen.

F. Asche. Das Filter mit dem Rückstande von der Ätherlösung wird geglüht.

G. Schwefelsäure. Die wäßrige Lösung von der Bestimmung des wasserunlöslichen Rückstandes wird auf 300 ccm verdünnt und in drei Teile geteilt. $^1/_3$ wird in eine Baryumchloridlösung gegossen. Wenn nach 15 Minuten keine Trübung erscheint, so wird der Versuch mit 10 g Pikrinsäure wiederholt. Der Gehalt an Schwefelsäureanhydrid darf 0,05 Proz. nicht überschreiten.

H. Chlor. Ein anderes Drittel der Lösung wird mit Silbernitrat versetzt und darf damit keinen Niederschlag geben.

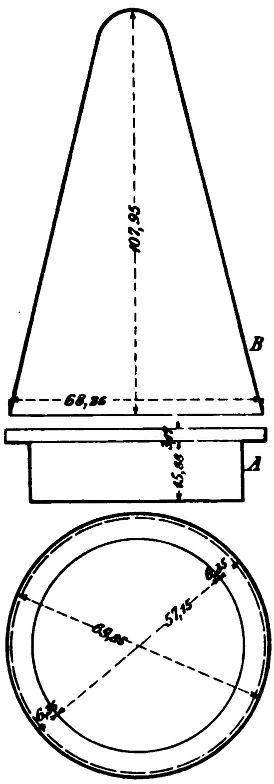
I. Oxalsäure. Das letzte Drittel wird mit Ammoniak, Essigsäure und Chlorcalcium versetzt und darf auch keinen Niederschlag zeigen.

V. Rauchloses Pulver.

Eine einheitliche Methode zur Prüfung von rauchlosen Pulvern konnte bisher nicht aufgestellt werden, weil fast in jedem Lande die Prüfung nach besonderen, von den einzelnen Regierungen festgestellten Normalien stattzufinden hat, und weil auch die Zusammensetzung viel-

fach wechselt. Wie immer die Untersuchung stattfinden mag, ist es vor allem nötig, das Pulver durch Zerkleinern vorzubereiten. Dies geschieht am besten in einer Mühle nach Art der Kaffeemühlen mit stählernem Reibkegel. Die Mühle soll so eingerichtet sein, daß sämtliche Teile derselben durch einfaches Lösen einiger Schrauben sofort herausgenommen und gereinigt werden können. Um sicher zu gehen, daß keinerlei Verunreinigungen von der Mühle in das Pulver gelangen, läßt man zuerst eine kleine Menge hindurchgehen und gibt sie bei Seite. Die sodann gemahlene eigentliche Probe läßt man durch ein Siebsystem hindurchgehen und verwendet bloß das Siebgut von mittlerer Feinheit. Eventuell kann man auch das gemahlene Pulver mit einem starken Magneten bestreichen, falls man befürchtet, es seien kleine Eisenteilchen von der Mühle abgebrochen worden. Das Pulver wird sodann im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz ausgesetzt, ferner ein aliquoter Teil zwischen 60 und 70° zur Entfernung allen Lösungsmittels getrocknet. Bei nitroglyzerinhaltigen Pulvern soll die Trocknung bei 60° nicht länger als eine Stunde dauern, weil sonst auch Nitroglyzerin verdampft wird.

Fig. 84.



L. W. Dupré hat zuerst eine Methode zur Bestimmung der „Feuchtigkeit“ in nitroglyzerinhaltigen Pulvern angegeben, die sodann von Arthur Marshall verbessert und seitdem von der Königlichen Pulverfabrik in Waltham Abbey eingeführt wurde. Unter Feuchtigkeit werden alle aus dem Pulver durch Erwärmen entfernbaren Bestandteile verstanden; jedoch wird das Nitroglyzerin vollständig kondensiert, so daß also eigentlich nur der Verlust an Wasser und Lösungsmittel in Frage kommt. Der hierzu verwendete Apparat (Fig. 84) besteht aus einer Aluminiumschüssel *A* von den angegebenen Maßen und einem konischen Glasdeckel *B*, welcher nicht mehr als 30 g wiegt. Das Pulver wird wie in der später angegebenen Wärmeprobe für Cordit (Seite 509) vorbereitet. 5 g des zwischen den zwei Sieben zurückgehaltenen Pulvers werden in der Aluminiumschüssel *A* gewogen, diese wird sodann mit dem Konus *B* bedeckt und das Ganze nach genauem Abwiegen auf eine Metallplatte gebracht, die auf einem Wasserbade

ruht und durch dessen Dampf erhitzt wird. Mit steigendem Gehalte an Nitrozellulose dauert die Erhitzung länger, z. B. für Cordit von 37 Proz. eine Stunde lang; für solches von 65 Proz. sind zwei Stunden nötig, vorausgesetzt, daß nicht mehr als 1,3 Proz. Feuchtigkeit vorhanden sind. Nach dem Erwärmen läßt man eine halbe Stunde lang im Exsikkator abkühlen und wiegt. Der Glaskonus darf nicht genau schließen, deshalb wird der Rand der Aluminiumschale etwas gebogen, um die Aceton- und Wasserdämpfe entweichen zu lassen; das Nitroglyzerin schlägt sich vollständig auf dem Glaskonus nieder.

Jeder ferneren Untersuchung wird sodann eine Auflösung des Pulvers voranzugehen haben. Am besten geschieht dies mit Aceton, und wenn die Lösung sodann mit Wasser stark verdünnt wird, so läßt sich qualitativ in der für Gelatinedynamit angegebenen Weise auf Nitrozellulose, Nitroglyzerin und sonstige Bestandteile prüfen.

Zur quantitativen Analyse ist es meist vorteilhaft, die Lösung stufenweise vorzunehmen. Man wird z. B. bei einem Pulver, welches Nitroglyzerin, Nitrobenzol, Nitrotoluol und dergleichen enthält, zuerst das Nitroglyzerin u. s. w. durch Äther extrahieren, indem man eine gewogene Menge im Soxhletschen Apparate behandelt oder besser in einem Erlenmeyerschen Kölbchen unter häufigem Umschütteln bis zu vollständiger Lösung stehen läßt und sodann unter wiederholtem Nachwaschen mit Äther filtriert. In dem Rückstande wird man sodann durch Ausziehen mit Ätheralkohol die lösliche Nitrozellulose bestimmen und den verbleibenden unlöslichen Teil in der üblichen Weise zur Bestimmung von unlöslicher Nitrozellulose und nicht nitrierter Zellulose behandeln. Die Analyse kann natürlich beschleunigt werden und unter Umständen besser übereinstimmende Resultate erzielt werden, wenn man aliquote Teile zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile für sich verwendet. Reines Schießwollpulver wird wie Schießbaumwolle untersucht. Den Stickstoffgehalt untersucht man mit dem Gasvolumeter, wobei der von Lunge angegebene syphonartige Ansatz (Bd. I, S. 155, Fig. 44) vorteilhaft zu verwenden ist, da rauchloses Pulver sich nur langsam in Schwefelsäure löst.

VI. Knallquecksilber und Zündsätze.

Hauptsächlich angewendet wird das Knallquecksilber, jedoch selten allein, sondern mit Salpeter, Schwefel, chlorsaurem Kali oder Mehlpulver vermengt. Ist der Knallsatz in Zündhütchen eingeladen, so löse man ihn durch leichtes Drücken mit einer Flachzange vorsichtig von der Kupferhülse ab, wobei man zum Schutze des Körpers die rechte

Hand, welche allein diese Arbeit besorgt, mit einem Handtuche mehrmals umwickelt, Zange und Zündhütchen mit dem Ende desselben mehrmals bedeckt und, die Öffnung des Zündhütchens nach unten haltend, den losgelösten Knallsatz sofort fallen macht. Man bestimmt das Knallquecksilber durch Auflösen in Ammoniak bei 30—35°. Die Bestandteile des Rückstandes sind dann nach dem beim Schießpulver S. 484 ff. angegebenen Verfahren einzeln zu finden.

Brownsdon (Chem. News 1904, **89**, 303) beschreibt eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Knallquecksilber, darauf beruhend, daß bei der Zersetzung desselben mit Natriumthiosulfat freies Alkali entsteht, das durch $^{1}/_{10}$ N.-Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange titriert wird. Man stellt auf reines Knallquecksilber, das man aus dem gewöhnlichen Präparate durch Auflösen in Cyankaliumlösung, Niederschlagen mit verd. Salpetersäure, Filtrieren, Auswaschen und Trocknen bei 80—90° erhält. Hiervon wird 0,04—0,05 g in ca. 30 ccm Wasser gelöst, etwa 1 g Thiosulfat zugesetzt, bis zur Auflösung geschüttelt, auf 100 ccm aufgefüllt und je 25 ccm der Lösung mit der Säure titriert, bis die Farbe des Methylorange umschlägt. So erfährt man den Wirkungswert der Säure gegenüber Quecksilberfulminat und benutzt diese Säure nun zur Bestimmung des Knallquecksilbers in Zündmassen, wobei man wie oben verfährt, aber nie größere Mengen anwendet, als 0,05 g Gehalt an Knallquecksilber entspricht; die durch Behandlung mit Thiosulfat erhaltene Lösung wird sofort durch ein trockenes Filter von Schwefelantimon getrennt und wie oben titriert.

Die Trennung und Bestimmung des aus Schwefelantimon und chlorsaurem Kali bestehenden Knallsatzes erfolgt einfach durch Lösen des chlorsauren Kalis.

Die übrigen Knallsätze haben nur geringe industrielle Bedeutung.

C. Stabilitäts- und Wärmeproben.

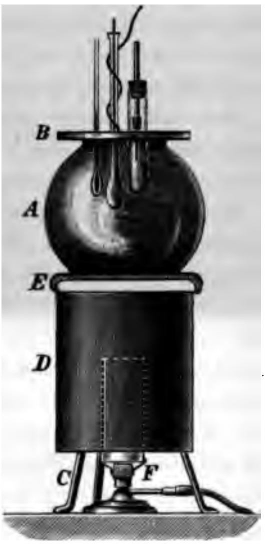
In den meisten Ländern ist es bisher vorgeschrieben gewesen, daß Explosivstoffe auf ihre Neigung zur Zersetzung in der Wärme geprüft werden. Fast überall verwendet man Jodkaliumstärkekleisterpapier als Indikator für die entwickelte salpetrige Säure, in Deutschland Jodzinkstärkekleisterpapier. Die Probe wird nach der *britischen Vorschrift*, wie folgt, ausgeführt.

I. Allgemeine Instruktionen.

Erforderliche Apparate. 1. Ein Wasserbad, bestehend aus einem kugelförmigen Glas- oder Kupfergefäß *A* (Fig. 85) von ungefähr

8 Zoll Durchmesser mit einer Öffnung von ungefähr 5 Zoll. Das Bad ist mit Wasser bis zu $^{1}/_{4}$ Zoll vom Rande gefüllt. Es hat einen losen Deckel *B* von Kupferblech von ungefähr 6 Zoll Durchmesser und ruht auf einem Dreifußgestelle *C* von 14 Zoll Höhe, welches mit einem groben Eisendrahtsiebe *E* bedeckt und mit einem Mantel aus dünnem Weiß-blech oder Kupfer *D* umgeben ist. Innerhalb des letzteren ist ein Argandbrenner *F* gestellt mit einem Glaszylinder. Der Deckel *B* hat vier Löcher (wie in Fig. 86 a) ersichtlich) angeordnet. Loch No. 4 nimmt den Thermoregulator[1]), No. 3 das Thermometer, No. 1 und 2 die Probier-gläschen auf, welche die Schießbaumwolle oder andere zu prüfende Materialien enthalten. Um die Löcher 1 und 2 sind an der unteren

Fig. 85.



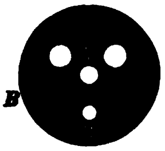


Fig. 86 a.

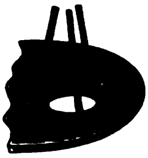


Fig. 86 b.

Fig. 87.



Seite des Deckels drei Stücke Messingdraht mit ein wenig konvergieren-den Enden angelötet (s. Fig. 86 b). Diese wirken wie Federn und ge-statten, die Probiergläschen leicht in bestimmter Lage zu fixieren und daraus zu entfernen.

2. Ein Scheiblerscher oder Pagescher Thermoregulator[1]).
3. Zwei Leclanché-Batteriezellen. } Falls Scheiblers Thermo-
4. Einige Meter isolierten Kupferdrahtes. } regulator verwendet wird.

[1]) Der Thermoregulator wird gegenwärtig nicht mehr verwendet, da es voll-kommen möglich ist, mit dem Argandbrenner allein die Temperatur innerhalb eines Grades gleichmäßig zu erhalten. Auch genügt es, statt des Dreifußgestelles und Argandbrenners einen gewöhnlichen Petroleumofen zu verwenden.

5. Probiergläschen von $5^1/_4$ bis $5^1/_2$ Zoll Länge und von solchem Durchmesser, daß dieselben 20 bis 22 ccm Wasser fassen, wenn bis zu einer Höhe von 5 Zoll angefüllt.

6. Kautschukstöpsel, welche in die Probiergläschen passen und eine Vorrichtung zum Halten des Probepapiers tragen, nämlich eine dünne Glasröhre, welche durch die Mitte des Stöpsels geht und zu einem Haken ausgezogen ist oder in einen Haken aus Platindraht endigt (Fig. 87).

7. Ein Thermometer mit einer Skala von 30 bis 212° F.

8. Eine Minutenuhr.

Erforderliche Materialien. A. Probepapier. Das Probepapier wird, wie folgt, bereitet: 45 grains (3 g) weißer Maisstärke, welche vorher mit kaltem Wasser gewaschen wurde, werden zu $8^1/_2$ Unzen (250 ccm) destillierten Wassers gegeben. Die Mischung wird umgerührt, bis zum Kochen erhitzt und 10 Minuten langsam kochen gelassen. 15 grains (1 g) reines Jodkalium — nämlich solches, welches aus Alkohol umkrystallisiert wurde — werden in $8^1/_2$ Unzen (250 ccm) destillierten Wassers aufgelöst; die zwei Lösungen werden gründlich gemischt und abgekühlt. Streifen oder Blätter von weißem englischen Filterpapier, welches vorher mit Wasser gewaschen und wieder getrocknet wurde, werden in die so bereitete Lösung getaucht und darin mindestens 10 Sekunden lang belassen. Man läßt sie sodann an einem von Laboratoriumsgasen und Staub freien Platze abtropfen und trocknen. Die oberen und unteren Enden der Streifen oder Blätter werden abgeschnitten und das Papier in wohlverstopften oder verkorkten Flaschen und im Dunkeln aufbewahrt[1]). Die Dimensionen der Probepapierstücke sind ungefähr 0,4 Zoll × 0,8 Zoll (10 mm auf 20 mm).

B. Normalfarbepapier. Eine Lösung von Karamel in Wasser wird in solcher Konzentration gemacht, daß, wenn sie 100 mal verdünnt wird (10 ccm zu 1 Liter aufgefüllt), die Färbung dieser verdünnten Lösung gleich sei der Färbung, welche durch das Nesslersche Reagens in 100 ccm Wasser erzeugt wird, die 0,000075 g Ammoniak oder 0,00023505 g Ammoniumchlorid enthalten. Mit dieser Karamellösung werden mit Hilfe einer reinen Gänsekielfeder Striche auf Streifen

---

[1]) Wenn das Papier frisch bereitet ist, und solange es sich in gutem Zustande befindet, erzeugt ein Tropfen verdünnter Essigsäure, welcher auf das Papier mit einem Glasstabe gebracht wird, keine Färbung. Im Verlaufe der Zeit jedoch und je stärker das Licht ist, welchem das Papier ausgesetzt wird, desto früher wird ein Tropfen Säure eine braune oder bläuliche Färbung erzeugen (eine einzige Stunde direkten Sonnenlichtes ruft eine deutliche Wirkung hervor), und sobald dies der Fall ist, soll das Papier weggeworfen werden. Es ist deshalb ratsam, nicht zu viel von dem Probepapier auf einmal herzustellen, sondern es ungefähr jeden Monat neu zu bereiten.

weißen Filterpapiers gezogen[1]). Wenn die so erzeugten Striche trocken sind, wird das Papier in Streifen von derselben Größe wie das vorhin beschriebene Probepapier geschnitten, und zwar so, daß jedes Stück eine braune Linie querüber nahe der Mitte der Länge besitzt, und nur solche Streifen werden aufbewahrt, in welchen die braune Linie eine Breite von $^1/_2$ bis 1 mm besitzt.

II. Prüfung von Dynamit, Sprenggelatine und anderen Explosivstoffen der ersten Abteilung der Nitrokörperklasse.

A. Dynamit u. s. w. Nitroglyzerinpräparate, von welchen das Nitroglyzerin in der unten beschriebenen Weise extrahiert werden kann, müssen die folgende Probe bestehen, sonst werden sie als nicht mit „vollständig gereinigtem" Nitroglyzerin erzeugt angesehen, wie dies die Lizenz bestimmt. Die Probe jedoch, obgleich sie gegenwärtig als die wichtigste angesehen wird, soweit die Reinheit des Nitroglyzerins in Betracht kommt, ist nur eine von mehreren, welchen ein gegebenes Muster einer Nitroglyzerinmischung genügen muß, um deren Übereinstimmung mit der Definition in der Lizenz festzustellen. Obgleich diese Probe gegenwärtig als Regel und Definition für die Bedeutung des Ausdruckes „vollständig gereinigt" angenommen ist, kann sie nichtsdestoweniger geändert oder ersetzt werden, falls nach der Ansicht des Ministeriums des Innern eine solche Änderung zu irgend welcher Zeit notwendig erscheint.

Erforderlicher Apparat: Ein Trichter von 2 Zoll Durchmesser und ein Meßzylinder, welcher in Grains eingeteilt ist.

Art des Vorganges: Ungefähr 300 bis 400 Grains (20 bis 25 g) fein verteilten Dynamites werden in den Trichter gegeben, welcher vorher mit etwas frisch geglühtem Asbest leicht verstopft wird. Die Oberfläche wird mit Hilfe einer flachköpfigen Glasstange oder eines Stöpsels glatt gemacht und etwas reingewaschene und getrocknete Kieselguhr über dieselbe etwa 1 Zoll hoch ausgebreitet. Aus einer Wasserflasche wird sodann destilliertes Wasser vorsichtig auf diese Kieselguhr getropft, und sobald der erste Teil aufgesaugt ist, wird mehr hinzugefügt. Das wird wiederholt, bis genügend Nitroglyzerin in dem graduierten Meßgefäße unterhalb aufgefangen wurde. Sollte mit dem Nitroglyzerin etwas Wasser durchgegangen sein, so wird es mit einem Stück Löschpapier entfernt und das Nitroglyzerin, wenn nötig, durch ein trockenes Papierfilter filtriert.

---

[1]) Dieses Papier muß vor allem sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen werden, um alle Spuren vom Bleichen der Substanz zu entfernen, und dann getrocknet werden.

Ausführung der Probe: Das Thermometer wird so befestigt, daß es durch den Deckel des Wasserbades in das Wasser (welches stets auf einer Temperatur von 160° F. erhalten wird) $2^3/_4$ Zoll tief eintaucht. 50 Grains (3,240 g) Nitroglyzerin, welche versucht werden sollen, werden in ein Probierglas so eingewogen, daß die Seiten der Röhre nicht beschmutzt werden. Ein Probierpapier wird an dem Haken der Glasstange so befestigt, daß, wenn es in das Probiergläschen eingesteckt wird, es sich in vertikaler Stellung befindet. Eine Mischung von einem Teile destillierten Wassers und einem Teile Glyzerin in genügender Menge, um die obere Hälfte des Papiers zu befeuchten, wird nun an den oberen Rand des Probierpapiers mit Hilfe eines Kamelhaarpinsels aufgegeben. Der Stöpsel, welcher die Stange und das Papier trägt, wird in dem Probiergläschen befestigt und die Lage des Papieres so gerichtet, daß dessen unterer Rand etwa zur Hälfte in die Röhre hinabreicht. Diese wird sodann durch eines der Löcher in dem Deckel so tief eingelassen, daß der untere Rand des befeuchteten Teiles des Papieres ungefähr $^5/_8$ Zoll oberhalb der Oberfläche des Deckels sich befindet. Die Probe ist beendigt, wenn die schwachbraune Linie, welche nach einiger Zeit an der Scheidelinie zwischen dem trockenen und feuchten Teile des Papiers erscheint, in Farbe der braunen Linie des Normalfarbepapiers gleich ist. Das zu prüfende Nitroglyzerin wird nicht als „vollständig gereinigt" nach den Bedingungen der Lizenz angesehen, wenn die zur Erzeugung der Normalfarbe nötige Zeit, wie oben beschrieben, nicht mindestens 15 Minuten beträgt[1]).

B. Sprenggelatine, Gelatinedynamit und ähnliche Präparate. 50 Grains (3,240 g) Sprenggelatine werden mit 100 Grains (6,480 g) Talkpulver gründlich gemischt[2]). Die Mischung wird all-

[1]) In Fabrikslaboratorien, wo man viele Proben im Tage durchzuführen hat, zieht man gewöhnlich größere Wasserbäder vor und wägt auch das Nitroglyzerin nicht ein, sondern richtet sich eine Pipette her, welche ungefähr 50 Grains (3,240 g) bis zur Marke faßt und deren Inhalt auf den Boden des Probiergläschens tropfen gelassen wird. Das Probierpapier darf niemals mit den Händen berührt werden, weil die geringste Unreinigkeit an demselben das Papier beeinflußt. Man tut deshalb gut, ein großes Stück Kork vorrätig zu halten, auf welches das Probierpapier aus dem Vorratsglase mit Hilfe einer Pinzette gebracht wird, während man mit einer zweiten Pinzette zuerst ein Loch in das Papier sticht und dann in dieses Loch den Glashaken einhängt. Die Glyzerinmischung kann man dann mit einem Glasstabe auf das Papier bringen, und es genügt gewöhnlich ein kleiner Tropfen zu diesem Zwecke.

[2]) Dies ist leicht auszuführen, indem man die zwei Materialien in einem hölzernen Mörser mit einem hölzernen Pistill sorgfältig verarbeitet.

Das Talkpulver soll von guter Handelsqualität sein, und nachdem es sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen und in einem Wasserbade getrocknet

mählich in ein Probiergläschen von den oben für die Dynamitwärmeprobe beschriebenen Dimensionen eingeführt, indem man dabei leicht auf den Tisch klopft, während man die aufeinander folgenden Teile der Mischung in die Röhre einführt, so daß, wenn die Röhre die gesamte Mischung enthält, sie bis zu $1^3/_4$ Zoll ihrer Höhe angefüllt sei. Das Probepapier wird sodann eingefügt und in der oben für die Dynamitprobe vorgeschriebenen Weise erwärmt; das zu prüfende Muster muß eine Temperatur von 160° F. ($71^1/_9$° C.) 10 Minuten lang bestehen, bevor es eine Färbung des Probepapiers bewirkt, welche in der Farbe der Normalfarbenprobe entspricht, die für die Resultate der Dynamitwärmeprobe maßgebend ist.

III. Prüfung von Schießbaumwolle, Schultze-Pulver, E. C.-Pulver und anderen Explosivstoffen der zweiten Abteilung der Nitrokörperklasse.

A. Gepreßte Schießbaumwolle, Tonit, u. s. w. Von der Mitte der Patrone entnimmt man durch leichtes Schaben genügend Material, um für zwei oder mehr Versuche zu dienen, und wenn notwendig, wird es noch weiter verteilt, indem man es zwischen den Fingern reibt. Das so erzeugte feine Pulver wird in einer dünnen Lage auf einer Papiertasse von 6 Zoll auf $4^1/_2$ Zoll ausgebreitet, welche in einen Wassertrockenschrank gestellt und, soweit möglich, auf 120° F. ($48^8/_9$° C.) erhalten wird. Die Drahtgitterabteilungen in dem Trockenschrank sollen etwa 3 Zoll voneinander entfernt sein. Man läßt das Muster 15 Minuten lang in dem Trockenschrank stehen, dessen Tür weit offen gelassen wird. Nach Ablauf von 15 Minuten wird die Tasse entfernt und zwei Stunden lang der Zimmerluft ausgesetzt, und während dieser Zeit wird das Muster auf der Tasse mit der Hand gerieben, um es auf einen feinen und gleichmäßigen Grad der Verteilung zu bringen.

Ausführung der Probe: Der Deckel des Wasserbades wird mit dem Thermoregulator versehen, welcher durch das mittlere Loch No. 4 eingefügt wird. Das Thermometer wird in das Loch No. 3 eingesetzt. Das Wasser in dem Bade wird auf 150° F. ($65^5/_9$° C.) erhitzt und der Regulator so gestellt, daß diese Temperatur erhalten bleibt. 20 Grains (1,296 g) des zu prüfenden Musters werden ausgewogen in das Probiergläschen gegeben und leicht niedergedrückt, bis das Muster so nahe

wurde, soll es unter einer Glasglocke feuchter Luft ausgesetzt werden, bis es ungefähr 0,5 Proz. Feuchtigkeit aufgenommen hat. Es soll dann zum Gebrauche in Flaschen aufbewahrt werden, und mit gewöhnlicher Aufmerksamkeit wird die Grenze von 0,5 Proz. Feuchtigkeit bei der Aufbewahrung dauernd erhalten werden können.

wie möglich einen Raum von $1^5/_{16}$ Zoll in dem Probiergläschen von den angegebenen Dimensionen einnimmt. Ein Probepapier wird an dem Haken des Glasstabes in der Röhre befestigt und befeuchtet, indem man den oberen Rand mit einem Tropfen destillierteu Wassers berührt, welches 50 Proz. Prices Glyzerin (doppelt destilliertes Glyzerin) enthält. Die verwendete Menge von Flüssigkeit muß gerade genügen, um ungefähr die Hälfte des Papiers zu befeuchten. Der den Stab und das Probepapier tragende Stöpsel wird sodann in dem Probiergläschen befestigt und dieses letztere in das Wasserbad, auf eine Tiefe von $2^1/_2$ Zoll vom Deckel gemessen, eingesteckt. Der Regulator und das Thermometer werden gleichfalls auf diese Tiefe eingefügt, das Probepapier wird nahe dem oberen Teile des Probiergläschens gehalten, aber frei vom Stöpsel, bis das Probierglas etwa fünf Minuten lang eingetaucht war. Um diese Zeit wird ein Ring von Feuchtigkeit sich an der Wand des Probiergläschens, ein wenig oberhalb des Deckels des Wasserbades, niedergeschlagen haben. Der Glasstab wird sodann heruntergelassen, bis der untere Rand des befeuchteten Teiles des Papiers auf demselben Niveau ist, wie der Unterteil des Feuchtigkeitsringes im Probiergläschen. Das Papier wird nun sorgfältig beobachtet; die Probe ist zu Ende, wenn eine sehr schwache braune Färbung an der Scheidelinie zwischen dem trocknen und feuchten Teile des Papieres erscheint. Der Zeitzwischenraum zwischen der ersten Einführung des Probierglases mit dem Muster von Schießbaumwolle in das Wasser bei 150° F. ($65^5/_9$° C.) und der ersten Erscheinung einer Färbung des Papieres bildet die Probe, und dieser Zeitunterschied darf nicht weniger als 10 Minuten betragen, sonst wird das Muster nicht als genügend gereinigt angenommen.

B. Schultze-Pulver, E. C.-Pulver, Kollodiumwolle u. s. w. Eine genügende Menge des Musters wird ohne weitere mechanische Verteilung in dem Trockenofen, wie oben, getrocknet und dann zwei Stunden lang der Luft ausgesetzt. Die Probe, wie oben für gepreßte Schießbaumwolle angegeben, wird sodann ausgeführt. Die geringste Dauer der Probe ist dieselbe, nämlich 10 Minuten.

IV. Wärmeprobe für Cordit.

(Analog auch für ähnliche rauchlose Pulver.)

Von einem Ende einer jeden Schnur Cordit, welche für die Probe gewählt wird, werden Stücke von $^1/_2$ Zoll Länge abgeschnitten; bei dickerem Cordit wird jedes Stück noch weiter in ungefähr 4 Teile zerschnitten (bei Blättchen oder Würfelpulver wird in derselben Weise eine Zerkleinerung vorgenommen). Die so zerschnittenen Stücke werden zwei- oder dreimal in einer Mühle (einer kleinen Kegelmühle) vermahlen, wobei der zuerst durchgehende Teil bei Seite getan wird,

weil er von der Mühle fremde Substanzen enthalten kann. Das gemahlene Material wird durch eine Garnitur von drei Sieben gehen gelassen. Der durch das obere Sieb durchgegangene und von dem zweiten zurückgehaltene Teil wird für die Probe benutzt. Nach jedesmaligem Mahlen eines Pulvers muß die Mühle auseinandergenommen werden und sorgfältig gereinigt werden. Zur Ausführung der Probe werden 25 Grains (1,620 g) des Cordits unter leichtem Schütteln in das Probiergläschen gegeben, mit einem Probepapiere, wie vorhin beschrieben, versehen und mit Glyzerin befeuchtet. Das Wasser im Wasserbade wird auf einer Temperatur von 180° F. ($82^2/_9$° C.) erhalten. Der untere Rand des befeuchteten Teiles des Papieres soll ungefähr $^5/_8$ Zoll über der Oberfläche des Deckels stehen. Die braune Linie auf dem Probepapiere darf nicht vor 15 Minuten erscheinen.

Andere Wärmeproben.

Der Verfasser hat nachgewiesen (Zsch. angew. Chemie 1897, 233 u. 265ff.), daß die Jodkaliumprobe für sehr viele rauchlose Pulver und eine Anzahl anderer Explosivstoffe nicht verwendbar ist, weil dieselben Bestandteile enthalten, welche die Probe maskieren, indem sie das frei werdende Jod sofort binden. Er hat deshalb vorgeschlagen, statt des Jodkaliums eine Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure mit Glyzerin gemischt als Indikator zu verwenden. Der Indikator wird, wie folgt, hergestellt: Man gibt 0,100 g reines krystallisiertes Diphenylamin in 50 ccm verdünnte Schwefelsäure (10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 40 ccm destilliertes Wasser) und erwärmt auf einem Wasserbade auf 50°—55°. Bei dieser Temperatur schmilzt das Diphenylamin und löst sich in der verdünnten Schwefelsäure. Nach mehrmaligem Schütteln wird der Kolben herausgenommen, abgekühlt und die Lösung unter Licht- und Luftabschluß aufbewahrt. Unmittelbar vor dem Gebrauche wird ein kleiner Teil dieser Lösung (etwa 0,5 ccm) mit einem gleichen Volumen chemisch reinen Glyzerins vermischt. Zur Probe nimmt man Probiergläser von 12 cm Länge und 22—23 mm Durchmesser, in welche 6 g rauchloses Pulver oder 3 g Nitrozellulose, letztere auf eine Höhe von ca. 25 mm zusammengedrückt, eingefüllt werden. Das Probierglas wird, wie üblich, mit einem Gummistopfen und Glasstab abgeschlossen und auf letzterem Streifen von reinem dünnen Filtrierpapier von 40 mm Länge und 10 mm Breite so befestigt, daß das untere Ende etwa 20 mm über dem Pulver zu hängen kommt. Die beiden oberen Ecken des Papierstreifens werden mit ganz wenig Diphenylaminlösung mit einem Glasstabe befeuchtet und nun das Rohr in dem üblichen Wasserbad bei einer Temperatur von 80° erwärmt. Bei der geringsten Spur von salpetriger Säure werden die angefeuchteten Ecken gelblich-grün,

und sobald an der Trennungslinie von feucht und trocken ein deutlich blaues Rändchen beobachtet wird, ist die Probe beendet und die benötigte Anzahl von Minuten wird notiert. Bei weiterem Erwärmen färben sich die Ecken zuerst rein blau, dann schieferblau und zuletzt schmutzig gelbbraun. Die zu untersuchenden Materialien müssen vollständig trocken sein, d. h. es darf sich beim Erwärmen auf 80° im oberen Teile des Reagensglases kein Beschlag bilden. Wenn die angeführten Bedingungen eingehalten werden, so liefert diese Methode durchaus zuverlässige Resultate und wird durch die üblichen Zusätze zu Pulver oder Schießwolle nicht beeinflußt; nur ein großer Diphenylamingehalt im Pulver macht die Reaktion etwas undeutlich. Nach einer Mitteilung des Herrn H. Ziegler, Chemiker der eidgenössischen Munitionskontrolle, an den Herausgeber dieses Werkes ist diese Probe seit drei Jahren in der Schweiz in Gebrauch, und gibt die zuverlässigsten Anhaltspunkte über die Güte von Nitrozellulose. Wir verdanken der Güte des Herrn Ziegler nicht nur diese Mitteilung, sondern auch die Verbesserung, durch die der Indikator haltbarer und wirksamer gemacht wird, indem man das Glyzerin erst vor dem Gebrauche zumischt, was wegen der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Glyzerin nur rationell ist. Auch hat Herr Ziegler die von mir ursprünglich verwendete Menge des Explosivstoffes in zu billigender Weise erhöht.

Infolge der Veröffentlichung des Verfassers über diesen Indikator und wegen einzelner zu beobachtender Vorsichtsmaßregeln wurde von verschiedenen Seiten Kritik daran geübt und wurden auch Änderungen oder andere ähnliche Proben vorgeschlagen. So erhitzt Hoitsema $^1/_4$ Stunde lang und führt die entwickelten Gase durch Kohlensäure in eine 5-fach stärkere Diphenylaminlösung über. Spica benutzt das vom Verfasser auch versuchte und wegen seiner übergroßen Empfindlichkeit verworfene Metaphenylendiamin.

Nach einer von Thomas angegebenen Methode erwärmt man 3 g des Musters in einer mit Glasstöpsel versehenen Röhre in einem Ölbade bei 100° täglich 8 Stunden lang, bis sich rotbraune Dämpfe zeigen. Ein gutes Nitrozellulosepulver soll diese Probe mindestens 3 Tage lang aushalten; Aspinwall aber hat Fälle bekannt gemacht, wo hierzu 21 Tage notwendig waren; die Probe ist sonach ganz unpraktisch.

Eine ähnliche Probe, bei welcher jedoch das Pulver nach dem Gewichtsverluste beurteilt wird, ist im Frankford Arsenal in Philadelphia in Gebrauch. 1—4 ganze Pulverstücke werden auf einem Uhrglase bei 115° 8 Stunden lang erhitzt und dies 6 Tage lang wiederholt. Der tägliche Verlust soll nicht mehr als 1 Proz. vor dem sechsten Tage sein, nach etwa 8 Tagen vermindert sich derselbe. Schlechte Pulver verlieren viel mehr. Das Bad wird mit einer Mischung von Xylol und Toluol erhitzt.

Eine andere häufig verwendete Probe ist das Erhitzen auf 135°. 2,5 g des Musters werden in ein Probierrohr von 320 mm Länge, 15 mm innerem und 18 mm äußerem Durchmesser gegeben, und zugleich wird auch ein Stück blaues Lackmuspapier so in das Rohr gesteckt, daß es 13 mm von dem Explosivstoffe entfernt ist. Die Glasröhre wird nun mit einem Stöpsel leicht verschlossen. Das Ölbad ist mit einem Deckel bedeckt, welcher eine Anzahl von unten geschlossenen Kupferröhren trägt. Dieses Bad wird mit Xylol gefüllt und steht mit einem Rückflußkühler in Verbindung, und da die Siedetemperatur des Xylols 135° ist, so wird auf diese Weise die Temperatur konstant erhalten. Die Glasröhren werden in die Kupferröhren eingesteckt und so erhitzt. Man notiert die Zeitpunkte, wenn das Lackmuspapier rot wird, dann das Erscheinen roter Dämpfe und schließlich die Explosion des Musters. Nach Sy (Journ. of the Franklin Institute. März 1903) sind die von der amerikanischen Regierung verlangten Zeiten die folgenden:

	Rötung des Lackmuspapiers	Rote Dämpfe	Explosion
Nitrozellulose	30 Min.	45 Min.	5 St.
Nitrozellulosepulver	1 St. 15 Min.	2 St.	5 St.
Nitroglyzerinpulver	30 Min.	45 Min.	5 St.

Damit diese Probe verläßlich sei, ist es notwendig, daß das Lackmuspapier stets von genau derselben Güte und Empfindlichkeit ist, und in Amerika wird es deshalb von einer bestimmten Firma (Eimer & Amend in New York) hergestellt. Eine ähnliche Probe ist in Österreich und Holland im Gebrauch, wo man die Probe des Explosivstoffes in leicht verschlossenen Wägegläschen bei Temperaturen zwischen 100—135° 8 Tage lang aussetzt und die Zeit notiert, wenn rotbraune Dämpfe erscheinen.

Die in Frankreich übliche Vieilleprobe ist ganz ähnlich. Ein Lufttrockenschrank wird mit Glyzerin geheizt und das Muster von 10 g des Explosivstoffes in ein Glasrohr gegeben, in dessen oberen Teil ein zusammengerolltes Stück Lackmuspapier eingesteckt wird. Die Erwärmung geschieht auf 110°. Man notiert die Zeit, innerhalb welcher das Papier violett, blaurot, rosa und deutlich rot wird.

Von Prof. Dr. W. Will in Neubabelsberg wurde eine quantitative Stabilitätsprobe angegeben. Da diese in verschiedenen Zeitschriften ausführlich beschrieben wurde, so sei hier nur kurz gesagt, daß sie darin besteht, daß man 2,5 g trockene Nitrozellulose in einem mit aufgeschliffenem Tubus versehenen Glasröhrchen in einem Ölbade auf 135° erhitzt und einen genau geregelten langsamen Strom von trockner, gereinigter Kohlensäure hindurchleitet. Die entstehenden stickstoffhaltigen, flüchtigen Spaltungsprodukte werden dabei fortwährend über

glühendes Kupfer geleitet, daselbst zu Stickstoff reduziert, und dieser wird in einem graduierten U-Rohre aufgefangen, an welchem man in bestimmten Zeitabschnitten die erhaltenen Gasvolumina abliest. Indem man die Zeiten als Ordinaten und die Mengen Stickstoff als Abszissen aufträgt, erhält man eine graphische Darstellung des Abspaltens. Bei gut hergestellten Explosivstoffen wird die erhaltene Kurve eine vollständig regelmäßige werden.

Bergmann und Junk veröffentlichen dagegen in der Zsch. ang. Chemie 1904, S. 982 u. ff. eine von ihnen ausgearbeitete und seit 6 Jahren in den Betrieben der preußischen Heeresverwaltung eingeführte „Stickoxydabspaltungsmethode". Aus Messing gezogene, starkwandige Röhren stecken in einem Amylalkohol-Bade und nehmen Glasröhren auf, welche einen halb mit Wasser gefüllten kleinen Absorptionsapparat eingeschliffen tragen. Man trägt 2 g Nitrozellulose mit höchstens 1 % Feuchtigkeit ein, hält die Temperatur des Bades konstant auf 132°, und nach 2 Stunden nimmt man die Glasröhren heraus; infolge der Abkühlung steigt das Wasser aus dem Aufsatze in die Röhre und durchtränkt die Schießwolle, der Aufsatz wird nachgespült, und der Röhreninhalt filtriert. Nach Zugabe von 1 ccm $^1/_2$ N.-Kaliumpermanganat, um alle niederen Oxyde zu Salpetersäure zu oxydieren, wird der Stickstoffgehalt des Filtrates nach der Schulze-Tiemann(Schlösing)schen Methode bestimmt, welcher bei guten Nitrozellulosen nicht mehr als 2,5 ccm Stickoxyd ergeben soll.

Alle die erwähnten Stabilitätsproben sind mehr oder weniger Einwänden ausgesetzt. Die sogenannten Wärmeproben sind stets in einem gewissen Sinne nur empirische Proben, und sie zeigen hauptsächlich nur an, ob ein Explosivstoff Verbindungen beigemengt enthält, welche so unstabil sind, daß sie mehr oder weniger rasch erscheinen. Die Mengen dieser Verbindungen mögen ganz gering sein, und ein Explosivstoff kann trotzdem vollkommen dauerhaft und lagerungsfähig sein, wenngleich bei der Wärmeprobe sich herausstellen sollte, daß bei der Reinigung während der Fabrikation nicht genügende Sorgfalt gewaltet hat. Andererseits sind die Zerstörungsproben, welche auf Erhitzung zwischen 100—135° beruhen, wohl geeignet, die dauernde Haltbarkeit des Explosivstoffes unter abnormen Verhältnissen beurteilen zu lassen; sie geben aber keinerlei Aufschluß über die bei der Fabrikation beobachtete Sorgfalt. Man wird daher vorteilhaft, und dies ist nunmehr in sehr vielen Ländern eingeführt, eine Wärmeprobe mit einer Zerstörungsprobe verbinden, und in dieser Hinsicht darf wohl mit Rücksicht auf die in verschiedenen Ländern erfolgte amtliche Einführung gesagt werden, daß die Diphenylaminprobe in Verbindung mit der Zerstörungsprobe bei 135° die verläßlichsten Resultate gibt. Die Willprobe ist wissenschaftlich eine

höchst rationelle, sie leidet aber an der Kostspieligkeit der Apparate, der langen Dauer (4 Stunden), während welcher Zeit fortwährende Beobachtung notwendig ist, und an dem Umstande, daß sie dennoch eine Nitrozellulose in vielen Fällen als vollkommen stabil ansehen läßt, deren Wärmeprobe schlecht ist.

Die Bergmann-Junksche Probe ist prinzipiell mit der Willschen Methode identisch, nur wird sie bloß auf 2 Stunden ausgedehnt, statt auf 4 wie bei Will. Vor letzterer hat sie den Vorteil großer Einfachheit der Apparatur, aber den Nachteil, daß sie eine besondere Analyse nötig macht, so daß sie in Bezug auf die Zeit, nach welcher ein Prüfungsurteil möglich ist, nur einen geringen Vorsprung hat. Es hat kein Bedenken, die Dauer der Willschen Probe herabzusetzen, dann kann man mit ihr aber den Verlauf der Abspaltung fortwährend beobachten. Für besonders wichtige Fälle wird die mit einer Wärmeprobe kombinierte Willsche Probe wohl durch keine andere zu ersetzen sein, eine einfache, während der Fabrikation rasch über Erzeugungsweise und Endprodukt Aufschluß gebende Methode bleibt aber noch immer ein frommer Wunsch.

Zündwaren.

Von

Wladimir Jettel.[1])

A. Rohmaterialien.

Die Prüfung der Rohmaterialien wird sich der Reihe nach beschäftigen mit 1. dem Phosphor, 2. den sauerstoffabgebenden Körpern und den Füllstoffen, 3. Schwefel und den Fettstoffen, 4. mit den Bindemitteln.

1. Phosphor.

Weißer, amorpher, hellroter Phosphor, Phosphorsesquisulfid.

In den Handel wird der gewöhnliche Phosphor als Stangen- und Stücken- oder Keilphosphor gebracht in Büchsen, die mit Wasser gefüllt sind. Um das Einfrieren zu verhüten, wird das Wasser mit etwas Weingeist versetzt. Von den Zündwarenfabriken wird fast ausschließlich nur Keilphosphor verwendet. Die deutschen und österreichisch-ungarischen Fabriken verarbeiten zusammen jährlich ca. 2500 Metztr. Phosphor.

Während bis vor ca. sechs Jahren die Phosphorfabrikation nur in wenigen Händen lag, hat sich dies Verhältnis heute zum Vorteil der Konsumenten wesentlich geändert. Bis zu jener Zeit bestanden nur die Fabriken von Albright & Wilson in Oldbury bei Birmingham, Jaquand-Coignet in Lyon, A. B. Tupizin in Perm und W. Allens in Philadelphia, von denen die drei ersteren, durch ein Kartell vereinigt, den Preis der Phosphorsorten willkürlich festsetzten. Der Versuch, durch Einfuhr von amerikanischem Phosphor den Ring der drei europäischen Fabriken zu durchbrechen, wurde zwar im Jahre 1896 ge-

---

[1]) Über die Fabrikation der Zündwaren und die dabei in Betracht kommenden Gesichtspunkte vgl. Wladimir Jettel, Die Zündwarenfabrikation, 1897. A. Hartleben.

macht, scheiterte jedoch infolge der geringeren Qualitätseigenschaften des amerikanischen Phosphors.

Die von A. Rossel und Léon Frank[1]) ausgearbeitete Methode der Phosphordarstellung durch Glühen von Phosphorsäuresalzen mit Aluminium und Kieselsäure bei verhältnismäßig niedriger Temperatur scheint in der Praxis nicht zur Ausführung gelangt zu sein, um so weniger, als fast gleichzeitig die elektrolytischen Methoden an Bedeutung gewannen. Nach dem in den Oldbury- und Niagarawerken eingeführten Verfahren von Readman-Parker[2]) wird der Phosphor dadurch hergestellt, daß natürliche Phosphate, innig gemischt mit Kohle und passenden Flußmitteln, in dem elektrischen Ofen erhitzt werden vermittelst eines elektrischen Stromes, der zwischen zwei Kohlenpolen durch die Masse hindurchgeht. Durch dies Verfahren sollen 80—90 % des Phosphorgehaltes der Rohmaterialien gewonnen werden.

Der Phosphor wird aus Redonda-Erz oder einem anderen Aluminiumphosphat dadurch gewonnen, daß man es zuerst mit Schwefelsäure in gleicher Menge kocht und danach absitzen läßt. Die sich ergebende Flüssigkeit, welche Phosphorsäure und Aluminiumsulfat enthält, läßt man ablaufen und letzteres wird durch Zusatz von Ammonium- oder Kaliumsulfat oder durch ein anderes alaunbildendes Sulfat und durch Abdampfen bis zur Krystallisation entfernt. Die Mutterlauge wird mit kohlenstoffhaltigem Material, wie Holzkohle oder Koks, vermischt, das Gemisch wird darnach getrocknet und in einem elektrischen Ofen zwecks Reduktion und Destillation des Phosphors weiter behandelt. Außerdem fabrizieren die chemische Fabrik Griesheim, die von Vernier bei Genf etc. Phosphor auf elektrolytischem Wege. Der hierdurch gewonnene Phosphor zeichnet sich durch seine fast absolute chemische Reinheit aus.

Der gewöhnliche Phosphor darf beim Öffnen der Büchsen kein bräunliches oder grünliches, von Verunreinigung durch Arsen herrührendes Aussehen haben. Zum Nachweis von Arsen löst man eine kleine Menge Phosphor in Salpetersäure auf. Das nach der Auflösung in der Flüssigkeit suspendierte Pulver ist Arsen.

Der amorphe rote Phosphor enthält fast immer einen gewissen Prozentsatz von gewöhnlichem Phosphor. Um den roten Phosphor hiervon zu befreien, kann man ihn in einer gut verschließbaren Glasflasche mit Schwefelkohlenstoff längere Zeit schütteln. Man filtriert und wäscht dann den amorphen Phosphor mit Wasser von 40° vollständig aus und trocknet ihn an der Luft.

[1]) Chemiker-Zeitung 1898.
[2]) Chemiker-Zeitung 1898.

Diese Methode ist wegen der Feuergefährlichkeit der Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff weniger zu empfehlen als die von Nicklès[1]). Man bringt den amorphen Phosphor in eine Chlorcalciumlösung von 1,9 spez. Gewicht, schüttelt und läßt das Ganze ruhig stehen. Der weiße Phosphor, dessen spez. Gewicht 1,83 beträgt, scheidet sich auf der Oberfläche der Chlorcalciumlösung ab und läßt sich leicht abheben, während der rote Phosphor darin zu Boden sinkt.

Der Gehalt des amorphen Phosphors an gewöhnlichem Phosphor ist in der Regel doch ein so geringer, daß er die Verwendung in der Zündwarenfabrikation nicht beeinträchtigt. Da der amorphe Phosphor hauptsächlich zur Herstellung der Reibfläche an den Schachteln benutzt wird, könnte der Gehalt an gewöhnlichem Phosphor nur insofern von Bedeutung sein, als durch die langsame Oxydation des letzteren saure und hygroskopische Verbindungen entstehen, welche die Haltbarkeit der Schachteln beeinflussen. Die Menge des im Schachtelanstrich enthaltenen amorphen Phosphors ist aber an sich schon eine geringe und die Reibfläche enthält kaum Spuren von gewöhnlichem Phosphor. Ein Reinigungsverfahren des amorphen Phosphors wird daher auch in keiner Zündwarenfabrik angewandt.

Erhitzt man eine Lösung von 100 g weißem Phosphor in 1 kg Phosphorbromür am Rückflußkühler auf dem Sandbade 10 Stunden zum Sieden, so erhält man eine nahezu vollständige Überführung des weißen Phosphors in die hellrote Form. Aus 100 g weißem Phosphor wurden durchschnittlich 130 g des roten Produktes erhalten. Das Plus besteht aus Phosphorbromür, welches außerordentlich stark festgehalten wird. Diese Beobachtung über die Eigenschaft des roten Phosphors, Lösungsmittel zurückzuhalten, ist auch von anderen Forschern gemacht worden. Alle diese so erhaltenen Niederschläge sind als feste Lösungen der fremden Stoffe in rotem Phosphor anzusehen. Die große Fähigkeit des hellroten Phosphors, derartige Lösungen zu bilden, zwingt zu dem Schluß, daß man es mit einem amorphen und nicht mit einem krystallisierten Stoffe zu tun hat. Beim Erwärmen im Kohlensäurestrom wird der hellrote Phosphor dunkler rot, nach länger anhaltender Einwirkung einer Temperatur von ungefähr 300° nähert sich die Färbung stark der des amorphen Handelsphosphors. Hand in Hand mit dieser Dunkelfärbung geht eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit. Bei stärkerem Erhitzen beobachtet man eine Schwarzfärbung des Präparates, die aber beim Abkühlen wieder rückgängig wird.

Der hellrote Phosphor ist völlig ungiftig. Dies ist um so auffälliger, als die hellroten Produkte chemisch außerordentlich reaktions-

---

[1]) Heinzerling, Phosphor und Zündhölzer (Gefahren und Krankheiten der Industrie), S. 355.

fähig sind. Sie schlagen aus Kupfersulfatlösungen metallisches Kupfer nieder und entfärben beim Kochen Indigolösung vollständig. Sie lösen sich in Alkalien unter stürmischer Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas und Bildung von Hypophosphiten auf. — Ferner sei noch folgendes Verhalten des Phosphors erwähnt. Übergießt man in einem Kölbchen etwas hellroten Phosphor mit einer starken Ammoniaklösung, so erfolgt unter deutlicher Erwärmung intensive Schwarzfärbung der ursprünglich hochroten Masse. Für das Auftreten der Schwarzfärbung kann unmöglich ein Arsengehalt verantwortlich gemacht werden, es handelt sich vielmehr um eine spezifische Reaktion des fein verteilten roten Phosphors. Auch andere Basen, wie Methylamin, Dimethylamin, Piperidin, vermögen die Schwarzfärbung hervorzurufen. Eine Dunkelrotfärbung ergaben Trimethylamin, Triäthylamin, sowie Natriumkarbonat. Es handelt sich demnach um eine Hydroxyl-Ionenreaktion. Neben der Bildung der schwarzen Stoffe erfolgt bei allen Basen eine zweite Reaktion der Hydroxyl-Ionen, die Überführung der schwarzen Stoffe in Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorige Säure. Versuche mit Piperidin lassen den Schluß zu, daß die schwarze Verbindung aus Phosphor und Piperidin das Salz eines Polyphosphorwasserstoffs $P_{10}H_4$ ist. Ammoniak wird daher mit Phosphor das Ammoniumsalz dieses Phosphorwasserstoffs bilden, das eine schwache einbasische Säure darstellt[1]). Der hellrote Phosphor wird zur Herstellung von Zündmassen benutzt. Man soll von ihm 10% zu kaliumchlorathaltigen Sätzen geben könneu, ohne daß Explosionsgefahr eintritt. Die daraus bereiteten Zündhölzer entzünden sich an jeder Reibfläche.

Das *Phosphorsesquisulfid* (P_4S_3) besteht aus 56,35% Phosphor und 43,65% Schwefel. Man gewinnt die Verbindung durch Zusammenschmelzen von 4 Atomen Phosphor und 3 Atomen Schwefel bei 160° und Behandeln mit Schwefelkohlenstoff. Bei 260° bilden sich reguläre Krystalle. Das Präparat schmilzt bei 160° zu einer rötlichen Flüssigkeit, ist löslich in Schwefelkohlenstoff, Phosphortrichlorid und wässerigen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfid; Alkalien zersetzen es. Kalilauge auf das Präparat gegossen, setzt unter Feuererscheinung Phosphorwasserstoff (PH_3) in Freiheit. Das Phosphorsesquisulfid ist beim Erhitzen auf 100° entzündlich. Kaltes Wasser wirkt fast nicht darauf ein, solches von 100° spaltet Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure ab. Das Präparat hält sich lange Zeit unverändert. Während diese Eigenschaften nur dem chemisch reinen Phosphorsesquisulfid zukommen, zeigen die Handelspräparate einen ziemlich starken Schwefelwasserstoffgehalt, was sich sofort durch den bekannten Geruch verrät.

[1]) D. chem. Ges. Ber. 1903, 36, 979.

Die Abspaltung des Schwefelwasserstoffes geschieht unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft und des in ihr enthaltenen Wassers. Man kann sie durch folgende Formel ausdrücken:

$$P_4S_3 + 3H_2O + 3O = 3H_2S + 2P_2O_3.$$

Die Zerlegung ist quantitativ gering. Irgend welche Bedenken hygienischer Art scheinen bei der Verwendung der Phosphorsulfidhölzer nicht zu bestehen. Angestellte Tierversuche (Inaugural-Dissertation von Karl Bachem, Bonn 1904) ergaben allerdings, daß große Dosen des Phosphorsesquisulfids entschieden giftig sind.

Nach J. Mai und F. Schaffer geschieht die Fabrikation des Phosphorsesquisulfids in der Weise, daß amorpher Phosphor und Schwefel mit einem leichten Überschuß des letzteren gemischt und hierauf unter Kohlensäure langsam bis auf 330° erwärmt werden Wird weniger hoch erwärmt, so läßt sich die abgekühlte Masse nur schwer oder gar nicht mahlen, da sie an der Luft eine weiche Konsistenz annimmt. Wenngleich im roten Phosphor meistens Spuren der gelben Modifikation nachgewiesen werden können, so glaubten doch die Fabrikanten, es sei unmöglich, daß bei dem angegebenen Verfahren überhaupt gelber Phosphor bestehen bleiben, und noch viel weniger, daß sich solcher wieder bilden könne. Die Verfasser haben nun gezeigt, daß bei 6-stündigem Destillieren eine kleine Menge (ca. 0,8 %) Phosphor aus dem Sulfid zurückgebildet wird. Für den Fabrikanten ergibt sich hieraus, daß ein zu hohes Erhitzen unbedingt vermieden werden soll. Tatsächlich fanden die Verfasser auch in Proben, von denen der Fabrikant angab, daß sie über 340° erhitzt worden seien, unzweifelhaft freien Phosphor vor.

2. Sauerstoff abgebende Körper und Füllstoffe.

Bleisuperoxyd. Dieses wird durch Behandlung von Mennige mit Salpetersäure erhalten.

Die zu verwendende Salpetersäure soll frei von Salzsäure und Schwefelsäure sein, weil das entstandene Chlorblei oder Bleisulfat den Verbrennungsprozeß erschweren würde. Um den Gehalt des Bleisuperoxyds an letzterem zu finden, wendet man nach Ebell[1]) folgende Methode an: 0,5 g Bleisuperoxyd werden in einem Kölbchen mit Wasser übergossen und gut aufgeschlämmt. Alsdann fügt man konzentrierte Salzsäure in größerem Überschuß hinzu und schließt den Kolben mit einem durchbohrten Gummistopfen, dessen Röhre in einen vorgelegten, mit Jodkaliumlösung gefüllten Varrentrappschen Kugel-

[1]) Rep. anal. Chem. 1886, 141.

apparat mündet. Hierauf erwärmt man mäßig bei gutem Umschwenken. Das Bleisuperoxyd löst sich zu Tetrachlorid ($PbCl_4$), von welchem nur geringe Spuren in die Jodkaliumlösung gelangen. In das in kaltem Wasser gekühlte Kölbchen läßt man nun rückwärts aus der Vorlage die Jodkaliumlösung fließen. Es scheidet sich Jod ab und dieses läßt sich, nachdem man die Flüssigkeit auf etwa 300 ccm im Becherglas verdünnt hat, mit Natriumthiosulfat direkt titrieren. Angenommen, man habe für 0,5 g 40 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung verbraucht, so sind 95,6% Bleisuperoxyd vorhanden.

Oder man läßt mit Salpetersäure angesäuertes Wasserstoffsuperoxyd auf das Bleisuperoxyd einwirken, wobei folgende Zersetzung eintritt:

$$H_2O_2 + PbO_2 + 2\,HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O + O_2.$$

Das nicht zersetzte Wasserstoffsuperoxyd wird mit Chamäleon zurückgemessen.

Beispiel. 2 ccm Wasserstoffsuperoxyd brauchten 35,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Chamäleon. Sodann wurden 4 ccm Wasserstoffsuperoxyd mit Salpetersäure gut angesäuert, mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und in der Kälte mit 0,5 g gepulvertem Bleisuperoxyd digeriert. Nachdem alles Bleisuperoxyd sich gelöst hatte, wurde mit 30 ccm $^1/_{10}$ N.-Chamäleon austitriert.

4 ccm Wasserstoffsuperoxyd brauchen	70,2 ccm Chamäleon
4 - - mit Bleisuperoxyd behandelt brauchen	30,2 - -
bleiben für Bleisuperoxyd	40,2 ccm Chamäleon

entsprechend 96,08 % Bleisuperoxyd.

Salpetersaures Bleioxyd erhält man am einfachsten durch Auskrystallisieren der bei der Darstellung von Bleisuperoxyd aus der Mennige erhaltenen Waschlauge.

Unterschwefligsaures Bleioxyd (Bleithiosulfat) findet Verwendung bei der Herstellung phosphorfreier, überall entzündlicher Zündmassen. Es stellt ein rein weißes, geruch- und geschmackloses, nicht hygroskopisches Pulver dar, das in gut schließenden Gefäßen aufbewahrt wird, weil es durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff geschwärzt wird.

Braunstein. Prüfung siehe Bd. I, S. 484. Die Zündwarenfabrikanten legen Wert auf reine hochprozentige Qualität und feinste Mahlung. Für Phosphorzündmassen wird Braunstein fast gar nicht mehr verwendet, dagegen für Sicherheitszündmassen und überall entzündliche Zündmassen sowie hin und wieder für die Reibfläche der Schachteln.

Chlorsaures Kali wird nach Bd. I, S. 522 geprüft. Von allen in der Zündwarenfabrikation verwendeten Stoffen das kräftigste Oxydations-

mittel, das nur von dem chlorsauren Natron überboten wird, das man zur Herstellung der „kopflosen“ Zündhölzer zu benutzen versuchte. Infolge seiner Hygoskopizität ist das letztere jedoch unverwendbar.

Chlorsaurer Baryt wurde nach dem Patent von Fog und Kirschner[1]) ebenfalls zur Fabrikation kopfloser Zündhölzer empfohlen, desgleichen bromsaures Natron[2]) und bromsaures Kali. Die gewöhnliche technische Reinheit dieser Substanzen dürfte genügen und sind Prüfungsmethoden deshalb kaum erforderlich, um so weniger, als derartige Hölzer niemals im stande sein werden, die jetzt gebräuchlichen zu verdrängen, weshalb die Verwendung dieser Stoffe nur eine sehr untergeordnete sein wird.

Doppelt chromsaures Kali (Vgl. Bd. II S. 369). Dieses dürfte höchstens auf seinen Gehalt an schwefelsaurem Kali zu prüfen sein. Anwendung findet das doppelt chromsaure Kali zur Herstellung von Sicherheitszündmassen, die indes nur eine geringe Menge — ca. 2 % — davon enthalten. Nachdem behauptet wurde, daß die bei der Sicherheitszündholzfabrikation beschäftigten Arbeiter an Chromvergiftungen leiden sollen, wiewohl kein solcher Fall bestimmt nachgewiesen werden konnte, verzichten viele Fabrikanten auf die Verwendung dieses Stoffes und er wird wohl binnen kurzem aus der Zündwarenfabrikation ganz verschwinden.

Kalisalpeter. Dessen Prüfung siehe Bd. I, S. 546 und II, S. 472. Darf nur in chemisch reinem Zustande, namentlich frei von Chlornatrium und Chlorkalium, verwendet werden, da er nicht hygroskopisch sein darf.

Salpetersaurer Baryt, Salpetersaurer Strontian werden zur Herstellung der bengalischen Zündhölzer angewandt. Auch bei diesen Stoffen genügt die technische Reinheit.

Dreifach-Schwefelantimon wird zum Teil für Zündmassen, hauptsächlich aber zum Schachtelanstrich für Sicherheitszündhölzer verwendet. Da diese Substanz mit 99 % Reingehalt in feinster Mahlung überall erhältlich ist, so werden Untersuchungen auf seine Reinheit nicht erforderlich.

Phosphorsäure, Phosphorsaures und ***Schwefligsaures Ammoniak*** dienen zum Imprägnieren des Holzdrahtes und der Zündmasse bei Sicherheitshölzern, um das Nachglühen des Holzdrahtes und Abfallen des abgebrannten Kopfes zu verhüten, und sind im gebrauchsfertigen Zustande in genügender Reinheit zu haben.

Außer diesen Stoffen sind noch die Persulfocyansäure, Pseudoschwefelcyan, Nitronaphtalin, Kaliumxanthogenat, Rhodankupfer, Rhodan-

[1]) Zsch. f. Zündwarenfabrikation 1899, No. 326.
[2]) Zsch. f. Zündwarenfabrikation 1899, No. 327.

blei zur Herstellung überall entzündlicher phosphorfreier Zündhölz
angeblich benutzt worden. Da jedoch bis heute solche Hölzer nirgen
zu finden sind, so dürfte ein näheres Eingehen auf diese Substan
überflüssig sein

Als ***Füllstoffe*** werden Glaspulver, Kieselguhr, Quarzmehl, Umb
braun, Zinkweiß verwendet. Von der Benutzung der Kreide als Fü
stoff ist man wohl gänzlich abgekommen. Wo es sich bei den Zü
massen darum handelt, Reibung befördernde Stoffe anzuwenden, w
z. B. bei den Sicherheitshölzern, wird Glaspulver, Kieselguhr, Qua
mehl, Umbrabraun gebraucht. Das Zinkweiß dient hauptsächlich zur He
stellung leicht entzündlicher billiger Phosphorzündmassen. Untersuchun
auf die Reinheit sind bei diesen Stoffen nicht erforderlich.

8. Schwefel und Fettstoffe.

Die Prüfung von ***Schwefel*** ist Bd. I, S. 265 u. II, S. 477, be
schrieben. Schwefelblumen werden in der Zündwarenfabrikation heu
nicht mehr verwendet infolge ihres hohen Preises und des fast unve
meidlichen Gehaltes an schwefliger Säure, die durch spätere Oxydati
die Zündmassen zerstört. Soll Schwefel zu Sicherheitszündmassen
verwendet werden, so wird hierzu gewöhnlicher Stangenschwefel vorh
feinst pulverisiert.

Eine eingehende Prüfung von Stearin, Wachs und Paraffin find
sich in Bd. III.

Das ***Stearin*** wird jetzt nur noch selten verwendet. An sich zu
teuer und zu spröde, wurde dasselbe gewöhnlich vor seiner Anwendung
mit Kolophonium oder Terpentin zusammengeschmolzen, wodurch aber
der Übelstand eintritt, daß die Hölzchen bei ihrer Entzündung stark
rauchen und rußen. Das Stearin ist deshalb fast ganz verdrängt worden
durch das

Paraffin, von welchem die weichen Sorten (Schuppen) mit einem
Schmelzpunkt von ca. 38—50° C. benutzt werden. Bei dem Paraffinieren
des Holzdrahtes wird das geschmolzene Paraffin so weit erhitzt, daß
ein in dasselbe geworfenes Holz „kocht". Da die Paraffindämpfe un-
angenehm für die Atmungsorgane sind, ist der Paraffinherd mit einem
gut funktionierenden Luftabzug zu versehen.

Wachs wird zur Herstellung der Wachszünder benutzt. Es wird
nicht rein, sondern mit Stearin oder Paraffin gemengt, angewandt und
in den meisten Fällen ist ein Gemisch, welches 10—15 Proz. Wachs
enthält, schon geeignet. Für Waren, welche nach den Tropen bestimmt
sind, wird zweckmäßig etwas Karnaubawachs zugesetzt, welches das
Weichwerden und Zusammenkleben der Wachsfäden verhütet.

4. Bindemittel.

1. Der Leim. Von den drei Hauptsorten, Haut-, Knochen- und Fischleim, eignet sich hauptsächlich die erste Sorte für die Zündwarenfabrikation. Der Leim muß vor allem säurefrei sein, weil die Säuren die Zündmassen zersetzen, und frei von dem von der Klärung herrührenden Alaun.

Tierische Abfälle aus den Gerbereien, Sehnen, Knochen etc., werden in einem Kessel mit Dampf gekocht, wobei sich die konzentrierte Lösung in dem unteren Teile ansammelt. Nach dem Ablassen wird die Lösung in Trögen geklärt, dann in Formen gegossen, nach dem Erstarren zerschnitten und auf Netzen von Bindfaden getrocknet. Das Trocknen, das sehr von Witterungseinflüssen abhängig ist, verursacht mannigfache Schwierigkeiten und zuweilen verdirbt der Leim dabei ganz.

Knochenleim wird durch Behandlung von Knochen, Knorpeln etc. mit Salzsäure hergestellt. Nach dem Schmelzen wird er weiter behandelt wie oben. Er enthält bei nicht ganz vorsichtiger Fabrikation leicht Spuren von Säure, die in den Zündmassen schädlich wirken kann.

Flüssigen Leim erhält man durch Behandeln von 100 Teilen Leim mit 140 Teilen Wasser und 16 Teilen Salpetersäure; er besitzt noch die Klebkraft des angewendeten Leimes, gelatiniert aber nicht. Für Zündmassen eignet sich dieser, ebenso wie der mit Essigsäure hergestellte flüssige Leim, nicht, und empfiehlt es sich, von der Verwendung aller dieser Produkte ganz abzusehen.

Guter Leim ist gelblich bis hellbraun, nicht zu dunkel gefärbt, läßt sich schwer brechen, zieht keine Feuchtigkeit aus der Luft an und bildet Tafeln, die an der Unterseite die Netzeindrücke zeigen. Der Bruch muß glasartig glänzend sein (ein splitteriger Bruch deutet auf unvollkommen geschmolzene sehnige Teile). In kaltem Wasser darf guter Leim nur aufquellen und selbst nach 48 Stunden noch nicht zerfließen. Bei 48—50° C. wird der aufgequollene Leim flüssig; durch Kochen oder zu langes Erhitzen verliert der Leim an seiner Bindekraft.

Eine praktische verläßliche Leimprobe besteht darin, daß man den Leim mit der Zunge prüft. Schmeckt er salzig oder sauer, so ist er für Zündmassen untauglich. Dasselbe gilt auch, wenn er bei längerem Anhauchen schlecht schmeckt. Ebenfalls zuverlässig ist die folgende Probe. Man legt eine genau abgewogene Menge trockenen Leimes 24 Stunden lang in kaltes Wasser, läßt ihn wieder trocknen und wägt abermals. Je näher er nun seinem vorigen Gewicht kommt, desto besser ist er und umgekehrt.

Die an die Beschaffenheit einer Leimsorte zu stellenden Anforderungen wechseln mit dem Zwecke, zu welchem der Leim verwendet werden soll. Bald wird vorzugsweise möglichste Geruchlosigkeit des

Leimes gewünscht, bald kommt in erster Linie die neutrale Beschaffenheit in Betracht, bald handelt es sich um die Trockenfähigkeit, bald wird endlich vom Käufer das Hauptgewicht auf die Klebkraft einer Leimsorte gelegt. Da nun die Bestimmung der Klebkraft ziemlich schwierig ist, so hat Kissling (Chem.-Ztg. 1887, 691) folgende nicht zu umständliche Methode der Leimprüfung ausgearbeitet, welche es ermöglicht, auf Grund einer Reihe von leicht auszuführenden Bestimmungen ein Urteil darüber zu gewinnen, in welchem Grade die untersuchte Leimsorte brauchbar sei.

1. Die Wasserbestimmung. Mit Hilfe einer groben Holzraspel wird von den Leimtafeln eine gewisse Menge abgeraspelt. 2—3 g davon auf einer größeren Uhrschale rasch abgewogen und bei 110—115° C. im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es ist durchaus erforderlich, den Leim in fein geraspeltem Zustande der Trocknung zu unterwerfen, denn aus nur etwas dickeren Stückchen läßt sich sämtliche Feuchtigkeit bei der bezeichneten Temperatur nicht austreiben, und eine höhere anzuwenden, erscheint nicht ratsam. Es mag noch bemerkt werden, daß der Wassergehalt des Leimes meistens ein so hoher ist, daß der geraspelte Leim sehr merklich an Gewicht verliert, wenn man ihn einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im Arbeitsraume stehen läßt.

2. Die Aschenbestimmung. Zur Ermittelung des Aschengehaltes benutzt man zweckmäßig die zur Wasserbestimmung verwendete Leimsubstanz. Man verascht im bedeckten Platintiegel und gibt sofort die volle Hitze des Bunsenbrenners. Die Spuren von Mineralbestandteilen, welche bei diesem abgekürzten Verfahren der Veraschung etwa mit fortgerissen werden sollten, kann man getrost vernachlässigen, da nur sehr beträchtliche Unterschiede im Aschengehalt bei der Leimuntersuchung Berücksichtigung verdienen. Die letzten, ziemlich schwer zu entfernenden Kohleteilchen verbrennt man am bequemsten durch wiederholtes Abkühlenlassen, Befeuchten und Glühen des Tiegelinhaltes.

3. Qualitative Untersuchung der Asche. Die Beschaffenheit der Asche gibt in den meisten Fällen einen zuverlässigen Anhaltspunkt für die Entscheidung der Frage, ob ein Knochenleim oder ein Lederleim vorliegt. Die Asche von Knochenleim schmilzt nämlich in der Hitze des Bunsenbrenners, ihre wäßrige Lösung reagiert meistens neutral, und in ihrer salpetersauren Lösung lassen sich Phosphorsäure und Chlor nachweisen. Wurde sehr stark geglüht, so findet man auf der Unterseite des Tiegeldeckels, eventuell auch am Rande des Tiegels Beschläge von Chloralkalien. Die Asche von Lederleim enthält sehr viel Ätzkalk, sie bleibt daher ungeschmolzen, reagiert stark alkalisch und erweist sich im allgemeinen als frei von Phosphorsäure und Chlor.

4. Die Bestimmung des Säuregehaltes. 30 g Leim werden in einem Rundkolben mit 80 g Wasser übergossen und zum Aufquellen einige Stunden bei Seite gestellt. Man trifft dann eine Anordnung, welche es gestattet, aus der Leimgallerte die flüchtigen Säuren durch einen Wasserdampfstrom abzutreiben, wobei der Kolben zweckmäßig in ein Gefäß mit kochendem Wasser gebracht wird, um eine erhebliche Kondensation des eingeleiteten Wasserdampfes zu vermeiden. Sobald 200 g Destillat übergegangen sind, unterbricht man die Destillation und ermittelt den Säuregehalt durch Titration. In vielen Fällen enthält das Destillat erhebliche Mengen schwefliger Säure, so daß es geboten scheint, stets titrierte Alkalilösung vorzulegen.

5. Die Bestimmung der Trockenfähigkeit. Die von flüchtigen Säuren befreite Leimlösung wird durch Wasserzusatz auf ein Gewicht von 150 g gebracht und abermals bei aufgesetztem Steigerohr auf die Temperatur des kochenden Wassers erwärmt. Man pipettiert dann 10 ccm heraus und bringt dieselben in die Mitte eines Uhrglases von ca. 10 cm Durchmesser, so zwar, daß sich außerhalb der kreisförmigen Gallertscheibe, deren Mittelpunkt mit demjenigen des Uhrglases zusammenfallen muß, kein Leim am Uhrglase befindet. Das Uhrglas wird vor dem Aufbringen des Leimes horizontal gestellt; man wähle dazu einen möglichst staub- und zugfreien Ort, dessen Temperatur keinen zu großen Schwankungen unterworfen ist. Die Veränderungen der Leimgallerte werden nun während der nächsten Tage beobachtet; es findet je nach der Trockenfähigkeit der Leimsorte ein schnelleres oder langsameres Eintrocknen der Gallerte vom Rande aus statt, und aus der Größe der nach einer bestimmten Zeit noch in der Mitte befindlichen weichen Scheibe läßt sich ein ziemlich zuverlässiger Schluß auf die bezeichnete Eigenschaft der betreffenden Leimsorte ziehen. Da der Vorgang des Trocknens durch den Feuchtigkeitsgrad und die Temperatur der Luft wesentlich beeinflußt wird, und eine Konstanterhaltung dieser beiden Faktoren sehr umständlich und schwierig sein würde, so erscheint es zweckmäßig, stets vergleichende Bestimmungen auszuführen. Es empfiehlt sich also, zwei schon früher untersuchte Leimsorten, und zwar eine von sehr guter und eine zweite von schlechter Trockenfähigkeit, auf die angegebene Weise zu behandeln und neben den zu prüfenden Leimsorten als Vergleichsobjekte aufzustellen. Nach einiger Erfahrung gelingt es leicht, ein ziemlich sicheres Urteil in der bezeichneten Richtung zu gewinnen.

6. Die Bestimmung fremder Stoffe. Um das vorliegende Prüfungsverfahren nicht unnötiger Weise zu sehr zu komplizieren, schlägt Kissling nur eine annähernde quantitative Bestimmung der Gesamtmenge jener Substanzen vor, welche sich bei einer genügenden Ver-

Lfd. No.	Fabrikant des Leimes	1. Proz. Wassergehalt	2. Proz. Aschengehalt	3. Beschaffenheit der Asche			
				Phosphorsäure-Reaktion	Chlor-Reaktion	Reaktion d. Wasserauszuges	Äuß[ere] Beschaff[enheit] der As[che]
1	K. in L.	15,7	3,05	keine	keine	stark alk.	pulv…
2	K. in L.	—	2,68	keine	Spur	alkalisch	pulve…
3	B. in R.	15,6	1,40	keine	Spur	alkalisch	pulve…
4	B. in R.	18,1	1,40	Spur	keine	alkalisch	pulv…
5	Z. in L.	17,0	2,46	stark	keine	neutral	geschm…
6	S. in L.	15,6	1,26	erheblich	erheblich	neutral	geschm…
7	S. in L.	14,9	1,43	—	—	neutral	geschm…
8	P. in M.	—	2,80	erheblich	erheblich	neutral	geschm…
9	P. in M.	—	2,63	erheblich	erheblich	neutral	geschm…
10	Z. & S. in N.	16,41	2,66	stark	mäßig	neutral	geschm…
11	Z. & S. in N.	16,00	1,93	stark	schwach	neutral	geschm…
12	Z. & S. in N.	13,24	2,00	sehr stark	schwach	neutral	geschm…
13	N. in S.	17,7	5,07	stark	stark	alkalisch	kompakt, ungesch…
14	N. in S.	—	3,04	stark	stark	neutral	geschm…
15	Z. & S. in N.	12,28	1,80	stark	keine	neutral	geschm…
16	Z. & S. in N.	13,56	2,80	stark	schwach	neutral	geschm…

dünnung der Leimgallerte zu Boden setzen. Da eine Abscheidung derselben durch Filtration, selbst nach vorhergegangener Dekantation, mühsam und zeitraubend ist, so ermittelt Kissling, da es sich ja nur um vergleichende Bestimmungen handelt, das Volumen des Bodensatzes annähernd. Die sub 5 erwähnte Leimlösung (d. h. also 150 g = 10 ccm) wird mit heißem Wasser verdünnt, nach dem Erkalten in einen 1000 ccm fassenden, mit Kubikzentimetererteilung versehenen Zylinder gebracht und nach dem Auffüllen bis zur Marke und Durchmischen zum Absetzen bei Seite gestellt. Das Volumen, welches der Bodensatz nach 24-stündigem Absitzen einnimmt, gibt einen Maßstab ab für die Menge der im Leim enthaltenen wasserunlöslichen „fremden Stoffe“. Diese ist meistens sehr gering, bei manchen Leimsorten jedoch nicht unbedeutend. Diese Stoffe setzen die Klebkraft des Leimes jedenfalls herab, wenn sie, wie Kissling es in mehreren Fällen fand, zum größeren Teile aus organischer Substanz bestehen.

7. Die Bestimmung des Geruchs. Der Geruch des Leimes ist je nach der Qualität außerordentlich verschieden. Den geringsten und am wenigsten unangenehmen Geruch haben im allgemeinen die Lederleime. Bei manchen Leimsorten ist der Geruch der kalten Leimtafel sehr gering, während die heiße Gallerte überaus widerlich riecht.

5. Trockenfähigkeit	6. Gehalt an wasserunlösl. fremd. Stoffen	7. Geruch		8. Bemerkungen
		der kalten Tafel	der heißen Gallerte	
sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	Verkauft als Lederleim
sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	do.
sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	do.
sehr gut	3	gut	gut	do.
schlecht	40,5	schlecht	mittelmäßig	Knochenleim
gut	—	mittelmäßig	mittelmäßig	do.
mittelmäßig	—	mittelmäßig	mittelmäßig	do.
schlecht	6	sehr schlecht	sehr schlecht	do.
gut	Spur	mittelmäßig	schlecht	do.
mittelmäßig	Spur	sehr gut	sehr gut	do.
—	—	—	—	do.
sehr schlecht	15	gut	ziemlich gut	do.
schlecht	20	mäßig	schlecht	do.
mittelmäßig	—	sehr gut	gut	do.
schlecht	Spur	gut	schlecht	do.
gut	20	gut	gut	do.

In solchem Falle besitzt dann auch der aufgestrichene Leim nach dem Trocknen einen weit unangenehmeren Geruch als die kalte Tafel. Kißling hat daher in allgemeinen Ausdrücken die Stärke des Geruches angegeben, welchen einerseits die kalte Leimtafel und andererseits die heiße Gallerte besitzt. Selbstverständlich ist auch hier eine sichere Schätzung erst nach Ausführung einer größeren Reihe von Leimuntersuchungen möglich.

In der vorstehenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, welche von Kißling bei Prüfung einer Anzahl der verschiedenartigsten Leimsorten nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhalten wurden. Die Prozentzahlen der ersten und zweiten Kolumne beziehen sich auf frische Leimsubstanz. Die gefundenen Säuremengen (Kolumne 4) sind der Einfachheit wegen als Schwefligsäure in Rechnung gestellt die betreffenden Zahlen beziehen sich ebenfalls auf 100 Teile frischer Leimsubstanz. Die Trockenfähigkeit (Kolumne 5) ist nur in allgemeinen Ausdrücken angegeben; hier einen Zahlenausdruck anzuführen, welcher sich beispielsweise auf die Größe der nach einer gewissen Zeitdauer des Trocknens noch im gallertartigen Zustande befindlichen Leimscheibe beziehen könnte, erschien Kißling nicht ratsam. Die wenigen Zahlen der Kolumne 6 endlich (Gehalt an fremden Stoffen) bedeuten Kubikzentimeter pro 100 g frischer Leimsubstanz.

Zu den Daten der vorstehenden Tabelle mag folgendes bemerkt werden: Aus Kolumne 1 ist zunächst ersichtlich, daß der Wassergehalt des Leimes viel höher ist, als im allgemeinen angenommen wird. In dem Postschen Werke „Chemisch-technische Analyse" wird der mittlere Wassergehalt des Leimes zu 5—6 % angegeben; bei den obigen 16 Leimsorten verschiedenster Qualität und Herkunft beträgt er dagegen in minimo 12, in maximo 18 %. Der Aschengehalt liegt meistens zwischen den Grenzwerten 1,5 und 3 %; nur in einem Falle (No. 13) wurden über 5 % Asche gefunden. Aus der Kolumne 3 ist ersichtlich, daß die Frage, ob ein Lederleim oder Knochenleim vorliege, sich aus dem Verhalten der Asche mit hinlänglicher Sicherheit beantworten läßt. Besitzt die Asche nach heftigem Glühen noch pulverige Beschaffenheit und erweist sie sich gleichzeitig frei von Phosphorsäure, so hat man es ohne Frage mit Lederleim zu tun. Welchen Wert die Zahlen der Kolumne 4 für die Beurteilung einer Leimsorte besitzen, darüber werden die Ansichten sehr verschieden sein. Übrigens dürfte ein so starker Gehalt an flüchtiger (schwefliger) Säure, wie ihn die Leimsorten No. 6, 7, 8 und 9 zeigen, bei manchen Anwendungen des Leimes doch störend wirken. Aus den Daten der Kolumnen 5 und 6 kann man allenfalls entnehmen, daß die Trockenfähigkeit des Leimes durch einen größeren Gehalt an unlöslichen (organischen) fremden Stoffen wesentlich beeinträchtigt wird; bei einer Leimsorte (No. 16) trifft dies allerdings nicht zu.

Bezüglich der oben unbeantwortet gelassenen Fragen nach dem Werte des im Vorstehenden beschriebenen Prüfungsverfahrens bemerkt Kißling, daß sich im allgemeinen eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den Erfahrungen der Praxis und den Ergebnissen seiner Untersuchungen gezeigt hat. Sollte mehrfach nach dieser Methode gearbeitet werden, so wird man ohne Zweifel noch manche Verbesserungen resp. Vereinfachungen an derselben anbringen und so mit der Zeit zu einem genügend durchgebildeten Verfahren der Leimprüfung gelangen.

In einer späteren Abhandlung betont Kißling[1]), daß wohl alle Apparate zur Bestimmung der Klebkraft von Leimsorten[2]) der ersten an ein Prüfungsverfahren zu stellenden Anforderung, daß es nämlich unter gleichen Versuchsbedingungen auch annähernd übereinstimmende Resultate liefere, nicht entsprechen dürften. Diese Erfahrung machte er wenigstens mit seinem eigenen für diesen Zweck angegebenen Apparate (l. c.) und zieht deshalb die Bestimmung der Trockenfähigkeit des Leimes vor.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1889, 1667.

[2]) Einen solchen Apparat hat beispielsweise Horn (Zsch. chem. Ind. 1887, 297) beschrieben.

Nach den von Fels ausgeführten Untersuchungen ist die Konsistenz des Leimes äquivalent der Qualität beziehungsweise Bindekraft desselben. Nicht die Aufnahmefähigkeit für Wasser, noch die Bruchproben geben verläßliche Anhaltspunkte für die Beurteilung des inneren Wertes eines Leimes, sondern hauptsächlich die Zähflüssigkeit der Gallerte. Diese Voraussetzung ist in der Natur der Sache begründet. Leime, welche unter dem Einflusse von Kalk oder Säuren erzeugt wurden, werden unter gewissen Umständen, wenn eben der Kalk oder die Säure nicht in hinlänglichem Maße vor der faktischen Entleimung aus dem Leimgute wieder entfernt wurde, eine weniger konsistente Gallerte liefern als korrekt gearbeitete Fabrikate. Die Zersetzungsprodukte, welche bei Anwesenheit von Kalk oder Säuren namentlich beim Kochen oder Dämpfen der leimgebenden Substanz entstehen, sowie jene, welche ein zu hoher Dampfdruck im Gefolge hat, vermindern die Konsistenz der Gallerte, ebenso wie ein fehlerhaftes Konzentrieren der Leimbrühe oder gar ein beginnender organischer Zerfall der letzteren.

Alle diese Einflüsse, welche während der Fabrikation sich geltend machen, erkennen wir in dem fertigen Produkt wieder, und wenn wir den Grad der Konsistenz der aus einem solchen Leim erhaltenen Gallerte bestimmen, dann haben wir auch ein richtiges Bild und einen genauen Maßstab für die Beurteilung der Qualität.

Die Ausführung der Methode ist äußerst einfach. a) Wasserbestimmung: Die zu untersuchende Leimspalte wird zerschlagen; von der Bruchstelle werden mittels Feile, Raspel oder Messer 1—2 g Leimspäne hergestellt und diese zwei Stunden lang bei 100° getrocknet. b) Herstellung der Probegallerte: ca. 100 g des zu untersuchenden Leimes, resp. die Teile jener Spalte, von welcher man die Späne abraspelte, werden in ein Becherglas vou 500 ccm Inhalt gebracht und dieses mit ca. 400 ccm kaltem Wasser gefüllt; nach 24 Stunden wird der aufgequollene Leim im Wasserbade aufgelöst. Die Verdünnung geschieht in der Weise, daß auf wasserfreie Leimsubstanz gerechnet eine 15-prozentige Gallerte resultiert. c) Viskositätsbestimmung: Als Viskosimeter eignet sich das Englersche besonders gut. Zunächst wird die Viskosität des Wassers bei 30° C. bestimmt und als Einheit für die darauffolgenden Leimproben festgesetzt. Hierauf wird dieselbe Bestimmung mit der 15-prozentigen Gallerte bei gleichfalls 30° C. vorgenommen. Die Ausflußzeit der letzteren durch jene des Wassers dividiert, ergibt eine Zahl, die die Konsistenz des untersuchten Leimes anzeigt.

Die gefundenen Viskositätsgrade stimmen genau überein mit dem Verhalten des betreffenden Leimes unter Wasser. No. 2 in der nachfolgenden Tabelle fühlte sich nach wenigen Stunden ganz schleimig an und sank zu einem Klumpen zusammen, während No. 5 seine Form

behielt und selbst beim Schaben mit dem Finger keine Gallertpartikel-chen abgab. Weiter ergab sich, daß 3 und 5 nach 12 Stunden bereits zu einer festen Gallerte erstarrten, während 2 noch immer dünnsalzig war und sich selbst nach weiteren 24 Stunden nicht änderte.

	Verwendete Substanz in g	Wassergehalt in %	Entsprechende wasserfreie Substanz in g	Gelöst auf ccm		Ausflußzeit von 500 ccm in Sekunden	Viskosität
1. Lichtgelbe durchscheinende dicke Spalten .	95,0	16,3	79,6	530	Ausflußzeit von 500 ccm Wasser bei 80° C. = 90 Sek.	149	1,65
2. Braune Leime, transparent	95,0	14,0	81,7	544		125	1,36
3. Weingelbe transparente Spalten	88,7	15,4	75,1	500		171	1,91
4. Lichtgelbe Spalten, kurz brechend	100,0	18,2	81,8	545		150	1,69
5. Trüber Leim	100,0	15,2	84,8	565		199	2,21

Zur Bestimmung des gesamten, im Leim enthaltenen Fettes verfährt man nach Dr. W. Fahrion[1]) zweckmäßig folgendermaßen: 10 g zerkleinerter Leim werden mit 40 ccm 8 proz. alkoholischer Natronlauge in einer Porzellanschale auf schwach kochendem Wasserbad unter fortwährendem Umrühren erwärmt, bis der Alkohol vollständig verjagt ist. War noch keine vollständige Lösung eingetreten, so wird der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und nochmals zur Trockne gebracht. Das Umwandlungsprodukt des Glutins, sowie die Natronsalze der Fett- und Oxyfettsäuren lösen sich leicht auf, ein etwaiger Rückstand ist anorganischer Natur und löst sich beim nachherigen Ansäuern mit Salzsäure. Die angesäuerte Lösung wird etwa $^1/_2$ Stunde bis nahezu zum Kochen erhitzt, alsdann in einen Scheidetrichter gespült, nach dem Erkalten mit Äther tüchtig durchgeschüttelt und längere Zeit, am besten über Nacht, stehen gelassen. Hierauf wird die saure wässerige Lösung unten abgezogen, die ätherische Lösung, welche die Fettsäuren und die flüssigen Oxysäuren enthält, oben abgegossen. Die im Scheidetrichter zurückgebliebenen festen Oxysäuren werden in warmem Alkohol gelöst, die ätherische und alkoholische Lösung zusammen eingedampft, der Rückstand gewogen, verascht und wieder gewogen. Die Differenz ist Fett. Die so erhaltenen Zahlen stimmen unter sich befriedigend überein, sind aber aus zwei Gründen noch immer zu niedrig. Einmal wird das etwa noch im Leimfett enthaltene Glyzerin nicht mitbestimmt; in zweiter Linie sind die Oxysäuren in angesäuertem Wasser nicht ganz unlöslich. Der hier-

[1]) Chem.-Ztg. 1899, 43, 452.

durch begangene Fehler ist aber nur ein geringer, und die erhaltenen Resultate sind durchweg höher als die nach der Kisslingschen Methode ermittelten. Beispielsweise wurden gefunden in einem braunen Tischlerleim nach Kissling 0,21 Proz., nach Fahrion 0,51 Proz., in einem nahezu weißen Hautleim nach Kissling 0,13, nach Fahrion 0,40 Proz. Fett.

Nach dem Kisslingschen Verfahren[1]) (Ausschüttelung der salzsauren Leimlösung mit Petroläther) soll nur diejenige Menge Fett gefunden werden, welche in Petroläther löslich ist. Nun ist aber das im Leim enthaltene Fett teilweise oxydiert, und oxydiertes Fett kann unter Umständen in Petroläther unlöslich sein. Als Beispiel hierfür kann das Leinöl dienen. An sich ist letzteres in Petroläther und Äther vollkommen löslich, in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich. Setzt man es aber in dünner Schicht der Einwirkung der Luft aus, so treten Oxydations- etc. Prozesse ein und es nimmt zunächst die Löslichkeit in Petroläther, dann diejenige in Äther ab. Die Löslichkeit in Alkohol nimmt anfangs zu, weil einerseits infolge teilweiser Abspaltung des Glyzerins freie Fettsäuren entstehen, andrerseits die Glyzeride der entstehenden Oxyfettsäuren wahrscheinlich in Alkohol löslich sind. Im weiteren Verlauf des Trockenprozesses nimmt aber auch die Löslichkeit in Alkohol wieder ab, und das Endprodukt (das Muldersche Linocyn) ist in Petroläther, Äther und Alkohol so gut wie unlöslich. Dagegen läßt es sich mit überschüssiger alkoholischer Lauge noch vollständig verseifen, und die abgeschiedenen nicht flüchtigen Säuren lassen sich in drei verschiedene Anteile zerlegen. Der erste besteht aus unoxydierten Fettsäuren und ist in Petroläther, Äther und Alkohol löslich. Der zweite, für welchen Fahrion den Namen „Oxysäuren" vorschlägt, ist in Petroläther unlöslich, in Äther und Alkohol löslich und bildet ein dickes, dunkelrotes Öl. Der dritte endlich — die „festen Oxysäuren" — ist unlöslich in Petroläther und Äther, löslich in Alkohol und bildet im trockenen Zustande ein amorphes braunes Pulver.

Nun enthalten schon die Rohmaterialien für die Leimfabrikation, nämlich Haut und Knochen, oxydiertes Fett. Ferner wird das Leimgut wiederholt bei Luftzutritt erwärmt und schließlich findet beim Trocknen des Leimes eine so intensive Berührung mit Luft statt, daß die Oxydation des Fettes wahrscheinlich noch weiter geht. Fahrion fand in der Tat auch in einem Hautleim nur 0,08 Fettsäuren gegenüber 0,31 oxydierten Fettsäuren.

Über die Unterscheidung von tierischem und vegetabilischem Leim hat Dr. F. Evers[2]) eine Untersuchung veröffentlicht. Die

[1]) Chem.-Ztg. 1896, 20, 698.
[2]) Chem.-Ztg. 1899, 31, 333.

Unterscheidung tierischen Leimes von Dextrinleim, Gummi und Mischungen aus Gummi oder Dextrin und tierischem Leim geschieht in der bekannten Weise mit Fehlingscher Lösung, welche bei Anwesenheit von Gummi oder Dextrin beim Kochen reduziert wird. Der zu Klebzwecken und als Appreturmittel dienende sogenannte Pflanzenleim (Eiweißleim, Kleberleim), der aus Weizenkleber hergestellt wird, hat in seinen physikalischen Eigenschaften, aber auch chemisch viel Ähnlichkeit mit tierischem Leim, insbesondere mit minderwertigem Knochenleim. Er gibt, wie der tierische Leim, in wässeriger Lösung mit Tanninlösung eine starke gelatinöse bis käsige Ausscheidung, mit wenig Aluminiumsulfatlösung keinen oder nur einen unbedeutenden Niederschlag, mit viel Aluminiumsulfatlösung erhebliche, flockige bis käsige Fällung, mit Bleiessig keine Veränderung. Im allgemeinen quillt und löst sich Pflanzenleim schwerer in Wasser und die wässerige Lösung gelatiniert beim Erkalten schwerer als bei tierischem Leim. Eine zuverlässige Methode zur Unterscheidung beider läßt sich hierauf aber nicht gründen. Sowohl tierischer als auch Pflanzenleim geben in wässeriger Lösung mit konz. Natronlauge einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder löst. Kocht man die Lösung einige Zeit und versetzt dieselbe mit Bleiessig, so entsteht bei tierischem Leim ein weißer oder doch nur schwach grauer, bei Pflanzenleim infolge größeren Gehaltes an Schwefel in der Regel ein schwarzer, selten ein grauer Niederschlag. Wässerige Pflanzenleimlösung gibt, wie alle Eiweißstoffe, mit Millons Reagens beim Erwärmen eine violettrote Färbung; jedoch verhält sich in vielen Fällen minderwertiger tierischer Leim ebenso. Eine ebenso sichere wie einfache Methode zur Unterscheidung tierischen und Pflanzenleimes ist folgende: Die Leimprobe (etwa 1 g) wird in Wasser (10 ccm), nötigenfalls unter Zusatz eines Tropfens Natronlauge, unter Erwärmen gelöst. Darauf setst man einige g Kochsalz oder Magnesiumsulfat unter Schütteln zu. Bei tierischem Leim bleibt die Lösung klar; Pflanzenleim dagegen wird fast völlig als voluminöser oder gallertartiger Niederschlag ausgefällt. Auch Gemische von tierischem und Pflanzenleim lassen sich auf diese Weise leicht und sicher erkennen.

Kißlings Ansicht (Zsch. ang. Chem. 1903, Heft 17) geht dahin, daß die sog. chemischen Methoden, also die Ermittlung des Glutingehaltes durch Fällung mit Tannin oder durch Bestimmung des Stickstoffs nicht geeignet sind, über den technischen Wert einer Leimsort Aufschluß zu geben. In der Arbeit Kißlings (Chem.-Ztg. 1901, 2 No. 25) über die Prüfung des Tafelleimes ist ein einwandfreies Ve fahren und ein handlicher Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunkt der Leimgallerte beschrieben. Apparat und Verfahren haben sich in d Praxis der Leimfabrikation bewährt.

Ein aus Kupfer oder Weißblech gefertigter Behälter hat als Inhalt — die Füllung soll bis zu einer in $^2/_3$ der Höhe befindlichen Marke erfolgen — Wasser von 50° Wärme, das als Wärmequelle dient. Mittels einer kleinen Heizflamme wird diese Wärme während der Versuchsdauer konstant erhalten. Der Boden eines auf den Behälter deckelartig aufzusetzenden Gefäßes bedeckt eine Asbestscheibe, auf der ein ringförmiger Körper für die das Thermometer und die Leimproben enthaltenden kleinen Glaszylinder liegt. Das Gefäß ist von einer Glasplatte bedeckt. Die Außenwandungen des Apparates werden zweckmäßiger Weise mit Asbest bekleidet.

Die Arbeitsweise gestaltet sich folgendermaßen: In kleine Kolben bringt man je 15 g der zu prüfenden Leimproben und 30 g dest. Wasser, setzt ein enges, ca. 1 m langes Steigrohr auf, läßt über Nacht stehen und erwärmt dann in kochendem Wasser bis zur völligen Lösung des Leimes, die durch andauerndes Rundschwenken der Kölbchen möglichst beschleunigt wird. Mit den lauwarmen Leimlösungen beschickt man nun die mit einer ringförmigen Marke versehenen, hinsichtlich ihrer Größe genau gearbeiteten Glaszylinder, verschließt diese mit Korken und stellt sie in einen Behälter, dessen Boden ein Messingsieb bildet, über dem zwei mit je 7 Löchern versehene Zwischenböden angeordnet sind. In der Mitte befindet sich der das Thermometer enthaltende Zylinder, dessen Füllung aus einer konzentrierten (1:1) Lösung besten Lederleimes besteht. Den so beschickten Behälter läßt man während einer Stunde im Wasser stehen, dessen Temperatur auf 15° gehalten wird. Nachdem so das Thermometergefäß und die Probezylinder auf gleiche Temperatur gebracht sind, legt man sie schnell in den, wie oben angegeben, vorbereiteten Thermostaten und ermittelt den Schmelzpunkt der Leimgallerte. Als solcher gilt der Wärmegrad, bei dem die lotrechte Oberfläche der Gallerte sich deutlich zu neigen beginnt. Je höher der Schmelzpunkt, desto höher der Glutingehalt; überdies gibt diese einfache Methode unmittelbare Auskunft über den Festigkeitsgrad der Leimgallerte, welcher bekanntlich in manchen Fällen, z. B. bei der Faßverleimung, vorwiegend in Frage kommt. Bemerkt sei noch, daß die Firma Julius Schober, Berlin SO., die Herstellung des vorstehend beschriebenen Apparates übernommen hat.

Was nun die Prüfung des Tafelleimes im allgemeinen betrifft, so läßt sich die Frage, ob ein Leim gut oder schlecht, brauchbar oder unbrauchbar sei, so allgemein gestellt, überhaupt nicht beantworten, es sei denn, die in Frage stehende Ware habe eine so minderwertige Beschaffenheit, daß man sie ohne weiteres als schlecht und unbrauchbar bezeichnen kann. In der großen Mehrzahl der Fälle kommt es eben

auf den Verwendungszweck an; man wird also nur von einem für diese oder jene Verwendungsart ungeeigneten Leim sprechen können.

Was zunächst die Klebkraft anlangt, so haben zahlreiche Versuche gezeigt, daß in dieser Hinsicht auch geringwertige Knochenleime Befriedigendes leisten und hochwertigen Lederleimen nahezu ebenbürtig sind. Wer also nur auf die Klebkraft Rücksicht zu nehmen braucht, hat keine Veranlassung, höherpreisige Lederleimsorten zu verwenden; anders liegen die Verhältnisse bezüglich des Festigkeitsgrades. Versuche haben erkennen lassen, daß sich in dieser Hinsicht die Lederleime im allgemeinen wesentlich günstiger verhalten, als die Knochenleime, daß aber manche der letzteren einen ziemlich hohen Festigkeitsgrad der Gallerte zeigen. Bekanntlich spielt hier die Gewinnungsart eine wesentliche Rolle; je größer der im Verlaufe derselben in Glutose umgewandelte Prozentsatz an Glutin ist, desto geringer wird die Gallertfestigkeit sein, und eben in dieser Hinsicht hat sich die Knochenleimfabrikation außerordentlich vervollkommnet.

Von besonderer Bedeutung ist auch der Geruch des Leimes, da diese Eigenschaft einen Schluß zu ziehen erlaubt auf die Haltbarkeit bezw. die Neigung des Leimes zum Faulen. Auch in dieser Hinsicht sind die Lederleime den Knochenleimen im allgemeinen erheblich überlegen. Endlich ist noch der Säuregehalt des Leimes für manche Verwendungsarten ausschlaggebend.

Die Ermittlung des Wasser-, Aschen- und Fettgehaltes besitzt im allgemeinen geringere Wichtigkeit. Auch in dieser Hinsicht, und zwar gilt dies besonders vom Fettgehalte, unterscheiden sich die Lederleime zu ihrem Vorteil von den Knochenleimen, doch muß immer wieder betont werden, daß die neuerdings auf dem Gebiete der Knochenleimfabrikation erzielten Fortschritte das in Rede stehende Wertverhältnis nicht unerheblich zu Gunsten der Knochenleime verschoben haben. Die besten Knochenleime sind den mittelguten Lederleimen jetzt meistens ebenbürtig.

2. Stärke. Vgl. die Prüfung derselben in Bd. III.

3. Dextrin. Durch Behandlung von Stärke mit verdünnten Säuren oder durch längeres Erhitzen auf 200—210° C. entsteht das Dextrin, das je nach der Darstellung und der Höhe der angewandten Temperatur ein weißes, gelbes bis braunes Pulver bildet, welches in Wasser vollkommen löslich sein soll. Ein Gehalt an Maltose, der durch den süßen Geschmack erkennbar ist, macht das Dextrin für die Zündwarenfabrikation unbrauchbar. Die Maltose macht die Zündmasse hygroskopisch und zuletzt unentzündlich. Weißes Dextrin ist fast unverwendbar und als das geeignetste erscheint das lichtbraune (chamois). Dextrin darf nicht hygroskopisch sein, es muß geruchlos, von fadem Geschmack, ein leicht bewegliches Pulver und im Wasser gut löslich sein.

Das Dextrin muß mit Wasser eine farblose, völlig klare, weder sauer noch alkalisch reagierende Lösung geben, welche mit Jodlösung sich nicht blau oder violett färben, nicht durch Kalkwasser getrübt werden, durch Gerbsäure und Barytwasser nicht gefällt werden (lösliches Stärkemehl) und mit Bleiessig keinen Niederschlag geben darf. Beim Erhitzen auf Platinblech muß es ohne Rückstand verbrennen. Eine blaue oder violette Färbung durch Jod zeigt unverändertes oder lösliches Stärkemehl, oxalsaures Ammoniak Kalk, Kalkwasser Oxalsäure, Bleiessig Gummi arabicum oder Pflanzenschleim an.

Über die Untersuchung der Handelsdextrine hat Hanofsky[1]) eine Abhandlung veröffentlicht. Er empfiehlt folgendes Verfahren:

Bestimmung des im kalten Wasser löslichen Anteiles. Man schüttelt 25 g Substanz in einem 500 ccm-Kolben mit kaltem Wasser aus, füllt zur Marke auf, läßt absetzen, filtriert durch ein Faltenfilter und bestimmt in der Flüssigkeit Maltose, Dextrin und die Acidität. Die Bestimmung der Maltose erfolgt am besten gewichtsanalytisch mit Fehlingscher Lösung. Die Kochdauer beträgt 5 Minuten. Man arbeitet mit vierfacher Verdünnung (10 ccm Fehlingsche Lösung und 40 ccm Wasser). Durch eine Vorprobe wird bestimmt, wieviel von der Lösung zur Reduktion von 10 ccm Fehlingscher Lösung notwendig ist, sodann nimmt man bei einer zweiten Bestimmung nur 1—2 ccm weniger und verdünnt mit so viel Wasser, daß das Gesamtvolumen 57—58 ccm beträgt. 113 Tl. Kupfer entsprechen 100 Tl. wasserfreier Maltose; hiernach ergeben sich bei vierfacher Verdünnung für 113 Tl. Kupfer 91,3 Tl. Maltose, oder für 1 Tl. Kupfer 0,808 Tl. Maltose, woraus sich für 100 g Substanz M g Maltose berechnet. — Zur Bestimmung des Dextrins verdünnt man 50 ccm der Lösung (oder 100 ccm, wenn die Menge des Unlöslichen groß ist) auf 200 ccm und hält mit 15 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 zwei Stunden lang unter Rückfluß in gelindem Sieden. Sodann neutralisiert man in einem 300 oder 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf und bestimmt die Dextrose mit Fehlingscher Lösung. Beträgt die Menge der ermittelten Dextrose für 100 g Substanz D g, so berechnet sich der Dextringehalt, da 20 Tl. Dextrose 19 Tl. Maltose entsprechen, zu 0,9 (D — 1,05 M). — Die Acidität bestimmt man durch Titrieren von 50 ccm der Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge und Phenolphtalein. Diese Bestimmungen sind mit einem Fehler behaftet, wenn man das Volumen des Rückstandes im Kolben vernachlässigt, was indes in den meisten Fällen geschehen kann. Ist aber die Menge des Unlöslichen sehr groß, so bringt man zweckmäßig eine Korrektur an. Nimmt

---

[1]) Mitteil. des k. k. technol. Gewerbemuseums in Wien 1889; Chem.-Ztg. Rep. 1890, 148.

man das spez. Gew. der rückständigen Stärke zu 1,6 an, so ergibt sich das von 500 ccm in Abzug zu bringende Flüssigkeitsvolumen zu $v = \frac{p}{1,6}$, wenn p die Menge der Stärke in 25 g Substanz ist. Bei 40% Stärke beträgt dieses Volumen nur 6,2 ccm.

Bestimmung des in kaltem Wasser unlöslichen Rückstandes. Dieser besteht fast ausschließlich aus Stärke. 2,5—3 g Substanz werden mit 200 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 zwei Stunden lang in gelindem Sieden erhalten, wobei Stärke, Dextrin und Maltose in Dextrose übergehen. Letztere bestimmt man, nachdem neutralisiert und auf 300 oder 500 ccm aufgefüllt ist, mit Fehlingscher Lösung. Beträgt die Dextrose für 100 g Substanz D_1 g, so berechnet sich hieraus die Stärke in Proz. zu 0,9 $(D_1—D)$.

Ist der Wassergehalt durch Trocknen bei 110° C. zu W Proz. und der Aschengehalt zu A Proz. ermittelt worden, so rechnet man die Menge „sonstiger organischer Stoffe" zu

$$100 — (\text{Maltose} + \text{Dextrin} + \text{Stärke} + W + A).$$

Verf. fand nach vorstehendem Verfahren in mehreren Dextrinen

	Maltose	Dextrin	Stärke	Wasser	Asche	sonstige organ. Substanzen	Acidität
I	4,25	47,78	35,55	10,11	0,27	2,04	40,0 ccm $^1/_{10}$-N.-Kalilauge
II	10,90	36,75	43,20	7,02	0,39	1,74	26,6 - -
III	3,75	29,46	58,00	6,85	0,60	1,34	25,3 - -

4. Gummi[1]). In der Zündwarenfabrikation werden drei Sorten verwendet: das arabische, Senegal- und Tragantgummi.

a) Das arabische Gummi bildet unregelmäßige, linsen- bis walnußgroße, durchsichtige, glänzende und spröde Stücke von weißer, weingelber bis brauner Farbe, die innen meist von Rissen durchzogen sind, und solche auch an ihrer Oberfläche zeigen, weshalb sie leicht zu zerbrechen und zu pulvern sind. Sie werden an der Luft nicht feucht, zeigen einen muscheligen, glänzenden Bruch und geben mit kaltem Wasser eine fast klare, dickschleimige, schwerflüssige, etwas fadenziehende, aber weder zähe noch gallertartige, schwach opalisierende Lösung, welche schwach sauer reagiert und sehr klebend ist. Der Geschmack des arabischen Gummi, der beim Zerkauen zerspringt und sich im Munde leicht auflöst, ist fade und schleimig.

Es ist seines hohen Preises wegen vielen Fälschungen, meist durch unlösliches Kirschharz, Dextrin u. s. w. ausgesetzt und, um zu einzelnen Zwecken wertvoller zu erscheinen, mit schwefliger Säure gebleicht, wo-

---

[1]) Nach Kellners Zündwarenfabrikation.

durch es, weil es davon Schwefelsäure zurückhält, für die Zündmasse unbrauchbar wird. Besonders seitdem sich die Exportverhältnisse aus dem Sudan so ungünstig gestaltet haben, wird das arabische Gummi mit Senegalgummi verfälscht, ja es wird dieses letztere nach Liebermann[1]) sehr oft geradezu für arabisches verkauft[2]).

b) Das Senegalgummi bildet größere, durchsichtigere, runde Stücke, zeigt seltener Risse, die dasselbe bis in sein Inneres zerklüften, als wie das arabische, und hat im Innern häufig tränenartige, große Lufthöhlen, es ist außen rauh und wenig glänzend, fast weiß bis rötlich gelb und auf dem Bruche großmuschelig und einen starken Glanz zeigend.

Nach Liebermann[3]) bildet das Senegalgummi entweder farblose, schwach gelbliche oder an der Oberfläche auch weißliche Stücke vom Aussehen geätzten Glases, die jedoch in ihrem Innern glänzend und durchsichtig sind. Die Stücke sind gewöhnlich länglich, gerade oder gewunden, zylindrisch, wurmförmig geringelt. Man findet jedoch auch rundliche, verschieden große Stücke, welche aussehen, als wenn sich auf einem größeren Tropfen nach dessen Erstarren ringsherum kleinere gelagert hätten. Sie sind also gewissermaßen maulbeerförmig.

Ist das zu untersuchende Gummi nicht künstlich zerkleinert (zerstoßen), so genügt schon die Beobachtung dieser angegebenen äußeren Eigenschaften, um arabisches und Senegalgummi von einander zu unterscheiden. Auch die Anwesenheit anderer einheimischer Gummiarten erkennt man nach Liebermann in diesem Falle an ihren von den obigen abweichenden Formen.

Außer durch sein äußeres Ansehen läßt sich Senegalgummi vom eigentlichen arabischen Gummi dadurch unterscheiden, daß es an der Luft allmählich feucht[4]), durch salpetersaures Quecksilberoxydul nur schwach getrübt und durch Borax sehr stark verdickt wird.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1890, 665.

[2]) Eine leichte Unterscheidung beider (Ermittelung der Jodzahl etc.) findet sich in dem späteren Abschnitte „Harze" (Bd. III) angegeben.

[3]) l. c.

[4]) Nach Liebermann und Kramsky (Chem.-Ztg. 1890, 665) ist die Behauptung, daß Senegalgummi hygroskopischer wäre als arabisches, unrichtig. Es wurde der Wassergehalt beider Gummisorten bei 105° bestimmt und die so getrockneten Substanzen nach 24-stündigem Stehen in feuchter Luft wieder gewogen. Es erwies sich hierbei das arabische Gummi um ein geringes noch hygroskopischer als das andere. Gefunden:

	Senegalgummi	Arabisches Gummi
Wasser	13,39 Proz.	14,56 Proz.
In 24 Stunden wieder aufgenommenes Wasser der getrockneten Probe	6,15 -	6,34 -

Es ist schwerer in Wasser löslich und ist dessen Lösung dabei mehr schleimig und gallertartig und gerinnt leicht mit einer Reihe chemischer Präparate, weshalb eine damit bereitete Zündmasse unter Umständen wenig Bindekraft besitzt.

c) Tragantgummi kommt in vielen Sorten im Handel vor. Es ist geruch- und geschmacklos, durchscheinend, hornartig und zähe, so daß es sich nur schwer pulvern läßt. Nur ein geringer Teil löst sich wirklich in Wasser, sondern es quillt größtenteils darin zu einem nicht klebrigen, aber dennoch sehr leimend wirkenden Schleim auf, der sich in der hinreichenden Menge Wasser verteilen läßt. Es wird den Zünd-, zumal den Sicherheits-Zündmassen hauptsächlich deswegen in kleinen Mengen zugesetzt, um erstens die schwereren Teile derselben mehr in der Schwebe zu erhalten, und zweitens, damit es den Leim- oder Gummimassen nach dem Trocknen mehr Härte und dadurch mehr Widerstandsfähigkeit gegen klimatische Einflüsse verleiht; und ausserdem noch, weil man die Leimmassen ohne einen kleinen Zusatz von Tragantgummi warm vertunken müßte.

Es ist zu empfehlen, das Tragantgummi scharf zu trocknen, wodurch es spröder wird und sich leichter pulverisieren läßt, und es dann grob (wie Suppengerste) mahlen zu lassen. Es löst sich dann leichter, resp. quillt gleichmäßiger und schneller auf und gibt infolgedessen mehr aus.

Nach Reuter[1]) ist die Angabe des Arzneibuches, „mit 50 T. Wasser gibt gepulverter Tragant einen trüben Schleim, der durch Natronlauge gelb gefärbt wird“, dahin zu präzisieren, daß diese Gelbfärbung erst dann eintritt, wenn die Mischung kurze Zeit im Wasserbade erwärmt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur bleiben sowohl gepulverter Tragant, als der daraus bereitete Schleim, auf Zusatz von Natronlauge stundenlang vollkommen farblos.

Ein billiges Ersatzmittel für Tragantgummi wurde von dem Wiener Chemiker Carl Boschan gefunden. Es ist dies ein Gemenge von 20 T. Stärke, 6 T. Leim und 2 T. Glyzerin in Wasser gesotten, welches in seiner Leistung dem Tragant vollkommen gleichsteht.

Unterscheidende gleichzeitige Prüfung auf arabisches Gummi, Senegalgummi und Dextrin. Liebermann[2]) hat hierfür folgenden Gang angegeben:

1. Äußere Prüfung des nicht künstlich zerkleinerten arabischen Gummis } siehe oben
2. Äußere Prüfung des Senegalgummis }

[1]) Apoth.-Ztg. **1890**, 628.
[2]) Chem.-Ztg. **1890**, 665.

3. In Wasser sind beide Gummiarten vollkommen löslich, es bleiben nur kleine Holzpartikelchen zurück, welche bei arabischem Gummi gewöhnlich rötlich, bei Senegalgummi schwärzlich gefärbt sind, wie sein Assistent Kramsky bemerkt hat. Diese Holzpartikelchen finden sich auch in den sehr reinen Gummisorten. Andere Gummiarten, z. B. Kirschgummi, lösen sich nur teilweise in Wasser. Es bleibt eine gequollene Masse zurück, welche sich nur bei anhaltendem Kochen oder sehr lange fortgesetzter Digestion löst.

4. Die wäßrige Lösung beider Gummiarten gibt mit Kalilauge und einigen Tropfen einer Kupfervitriollösung bläulichen Niederschlag, doch ist dieser beim arabischen Gummi viel beträchtlicher, ballt sich zusammen und steigt an die Oberfläche der in der Eprouvette befindlichen Flüssigkeit, während der Niederschlag mit Senegalgummi schwächer, kleinflockiger ist und in der Flüssigkeit mehr gleichmäßig verteilt bleibt.

Beim Erwärmen lösen sich diese Niederschläge nur ganz wenig. Reduktion findet auch bei starkem Erhitzen (Kochen) nicht statt.

5. Dextrinlösungen geben mit Kali und Kupfervitriol auch bläuliche Niederschläge, welche sich beim Schütteln und in der Kälte nicht, beim Erwärmen aber vollkommen lösen, so daß dunkelblaue, klare Flüssigkeiten entstehen. Beim Kochen findet nach einiger Zeit vollständige Reduktion des Kupferoxydes statt.

6. Mit verdünnter Kalilauge in einem Probierrohr längere Zeit erhitzt, werden Lösungen von arabischem Gummi und Dextrin bernsteingelb, diejenigen von Senegalgummi färben sich kaum oder doch nur schwach gelblich.

7. Gemenge von Gummi arabicum und Gummi Senegal verhalten sich gegen Kalilauge und Kupfervitriollösung wie Senegalgummi allein, beim Kochen mit Kalilauge (ohne Kupfervitriol) jedoch wie Gummi arabicum-Lösung, d. h. die Flüssigkeit wird bernsteingelb.

8. Lösungen von Gemengen, bestehend aus Gummi arabicum und Dextrin, verhalten sich gegen Kali und Kupfervitriol, das Aussehen des bläulichen Niederschlages betreffend, wie Gummi arabicum-Lösungen. Beim längeren Kochen findet jedoch, wenn die Dextrinmenge nicht zu gering war, Reduktion statt, wie auch in Gemengen von Senegalgummi und Dextrin.

9. Bei zu geringen Mengen von Dextrin kann die Reduktion ausbleiben. In solchen Fällen muß der durch Kali und Kupfervitriol entstandene Niederschlag nach vorhergegangenem mäßigen Erwärmen der Flüssigkeit abfiltriert werden. Das nun von Gummi befreite, aber immer etwas milchig trübe Filtrat wird gekocht. Deutliche Ausscheidung von rotem Kupferoxydul (oder gelbem Hydrat) zeigt Dextrin an.

10. In gleicher Weise muß die Trennung vorgenommen werden, wenn es sich um Gemenge beider Gummiarten mit Dextrin handelt.

Der Kupferniederschlag, welcher die Gummisäuren enthält, wird m destilliertem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst u diese Lösung mit einem großen Überschusse von Alkohol gefällt. M läßt $^1/_2$—1 Tag absitzen, gießt die Flüssigkeit ab, wäscht die am Bo des Gefäßes befindliche, durchscheinende Gummischeibe mit Alk läßt die zurückbleibenden kleinen Alkoholmengen verdunsten, oder l gleich in heißem Wasser und prüft nun diese wäßrige Lösung arabisches resp. Senegalgummi nach Punkt 4, 6 und 7.

Die Untersuchung von arabischem Gummi kann also n folgendem Schema vorgenommen werden.

A. Aussehen des Gummi nach Punkt 1 und 2, wenn die Substanz n zerstoßen ist.

B. Lösung der pulverisierten Substanz in lauwarmem Wasser. Be achtungen nach Punkt 3. Löst sich die Substanz nur teilw unter Zurücklassung einer gequollenen gallertartigen Masse, so man es mit Kirschgummi oder dergl. („Gummi nostras") einem Gemenge zu tun, welches solches enthält. Hat sich Substanz bis auf eine Trübung und einige Holzpartikelchen gel so wendet man sich zu

C. Man versetzt die wäßrige Lösung mit überschüssiger Kalil und etwas Kupfervitriollösung, erwärmt schwach und filtriert.
   a) Filtrat, welches Dextrin enthalten kann, wird nach Punkt geprüft.
   b) Niederschlag wird nach Punkt 10 behandelt. Wird di wäßrige Lösung der nach der dort angegebenen Methode dar gestellten Gummisäuren mit einem Überschusse von Kalilauge und etwas Kupfervitriol versetzt, so entsteht entweder ei Niederschlag, welcher sich zusammenballt und in die Höhe steigt, oder einer, welcher mehr gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt bleibt.

Niederschlag zusammengeballt.	Niederschlag ballt sich nicht.	
Arabisches Gummi.	Senegalgummi oder Gemenge von Senegal- und arabischem Gummi.	
(Die wäßrige Lösung wird beim Kochen mit Kalilauge bernsteingelb.)	Man kocht die wäßrige Lösung mit Kalilauge.	
	Bernsteingelbe Farbe	Färbt sich nicht oder nur schwach gelblich.
	Gemenge von arabischem und Senegalgummi.	Senegalgummi.

Nachweis von Ersatzgummis[1]). Seit den bekannten wirren Verhältnissen im Sudan und anderen Ländern Inner-Afrikas kommen gute, klebkräftige Gummisorten nur spärlich und zu hohen Preisen auf den Markt. Die Folge davon ist eine wilde Jagd nach Ersatzmitteln, welche uns in den letzten Jahren aus Süd-Amerika, Australien etc. in großen Mengen beschert wurden. Einige dieser Ersatzgummis erwiesen sich für gewisse technische Zwecke als brauchbar; sie waren gut löslich, standen jedoch sämtlich an Klebfähigkeit dem echten Gummi arabicum nach. Ganz anders verhält es sich mit einzelnen Sorten, welche zwar ein sehr verlockendes Äußere zeigen, die jedoch, selbst in heißem Wasser, nur aufquellen und vollständig unlöslich sind. Es wurde bereits in der „Chemiker-Zeitung" darauf hingewiesen[2]), daß ein derartiges Gummi durch Kochen unter hohem Druck löslich gemacht werden kann. Das ist wohl richtig, aber abgesehen davon, daß nur in den wenigsten Fabriken geeignete Kochapparate zur Verfügung stehen, muß doch bemerkt werden, daß derartig gelöstes Gummi nur eine ganz minimale Klebkraft besitzt, welche nicht einmal die des Stärkekleisters erreicht. Es bliebe daher nur die Verwendung als Verdickungsmittel, doch ist auch in diesem Falle Stärke und Tragant bei weitem vorzuziehen.

So lange derartiges Gummi unvermischt in den Handel kam, konnte wohl nur der Unerfahrene getäuscht werden. In neuester Zeit wird jedoch dieses Gummi in ein grobes Pulver verwandelt, mit dem gleichen Teile Gummi Gheziri gemischt und von Geschäftsreisenden als Gummi in granulis — natürlich als „Gelegenheitskauf" — angeboten. Eine einfache Lösungsprobe ergibt ein günstiges Resultat, da die aufgequollenen, gallertartigen Teilchen des falschen Gummis in der Lösung suspendiert und vollkommen unsichtbar bleiben. Eine event. nachträgliche Reklamation bleibt natürlich unberücksichtigt, da die Sendung laut Muster erfolgt ist. Viele Firmen wurden bereits auf diese Weise geschädigt. Um eine derartige Fälschung sicher zu erkennen, sei folgendes einfache Verfahren empfohlen.

Man übergieße das verdächtige Gummi mit der 10-fachen Menge heißen Wassers und lasse unter öfterem Umrühren 3—4 Stunden stehen. Nach dem Absetzen der unlöslichen Bestandteile wird die Hälfte der Flüssigkeit abgegossen, durch das gleiche Quantum kalten Wassers ersetzt und wieder gut umgerührt. Diese Prozedur wird binnen einer Stunde noch zweimal wiederholt. Die letzte Mischung scheidet sich

---

[1]) Aus der Abhandlung „Moderner Gummischwindel" von Jaksch (Z. angew. Ch. 1891, 78).

[2]) Chem.-Ztg. 1887, 1566; Chem.-Ztg. Rep. 1888, 203.

schon nach kurzem Stehen in zwei Teile, von welchen der obere aus Wasser besteht, während der untere von gallertartiger, stark lichtbrechender Beschaffenheit ist. Auf diese Weise läßt sich noch ein Zusatz von 5 Proz. genau erkennen.

B. Zündhölzer.

In der 297. Sitzung vom 27. April 1903 wurde das dem deutschen Reichstage vorgelegte Phosphorgesetz in dritter Lesung angenommen. Auch der Bundesrat hat das Gesetz, nach welchem vom 1. Januar 1907 an die Verwendung von weißem Phosphor zur Herstellung von Zündhölzern verboten ist, genehmigt.

Es wird in Zukunft deshalb notwendig sein, in Fällen, in welchen die Gegenwart von weißem Phosphor in der Zündmasse vermutet wird, diese Substanz nachzuweisen. Bisher fehlt es aber noch an präzisen Verfahren, welche den Nachweis von weißem Phosphor unter allen Umständen gestatten.

Ist einerseits schon nach Prof. Friedheim in Bern[1]) die Untersuchung des Phosphorsesquisulfids — das in den fraglichen Zündmassen vielfach zur Verwendung kommen wird — sehr schwierig, weil sich die Schwefelphosphorverbindungen mit der Zeit in schwefelärmere Produkte unter Abscheidung von weißem Phosphor umwandeln, so ist andrerseits der Nachweis von Phosphor in Zündmassen bei Gegenwart von chlorsaurem Kali nach den gewöhnlichen Methoden nicht zu führen. Es wird bei Untersuchungen von Zündmassen, welche angeblich oder auch tatsächlich keinen weißen Phosphor enthalten, dieser doch zu konstatieren, aber nicht zu entscheiden sein, ob derselbe der Zündmasse in Substanz zugesetzt, oder ob er durch Rückbildung aus dem Phosphorsesquisulfid entstanden ist. Oder aber, es wird kein Phosphor nachgewiesen werden, trotz dessen Vorhandenseins, weil die Gegenwart von chlorsaurem Kali — und alle überall entzündlichen Zündmassen müssen dieses enthalten — den Nachweis hindert.

Über die Nachweisungen von Phosphor in Zündmassen hat Herr Dr. C. Fischer, Hilfsarbeiter im Kaiserlichen Gesundheitsamte, Untersuchungen angestellt, aus denen wir folgendes hervorheben.

Bei Untersuchung gewöhnlicher Zündmassen werden die Köpfe von 25 Zündhölzern mit 50 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure nach dem Verfahren von E. Mitscherlich destilliert. Der mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigende Phosphor leuchtet im Dunkeln und können hierdurch selbst sehr geringe Phosphormengen (z. B. 1 mg

[1]) V. intern. Kongreß f. angew. Chemie, Berlin 1903.

ı 200 000-facher Verdünnung) konstatiert werden. Es gibt aber verchiedene Stoffe, welche das Leuchten des Phosphors verhindern, z. B. lkohol, Äther, Terpentinöl, Karbolsäure, Kreosot, Quecksilber, Kupferalze, Schwefelwasserstoff etc. Auch bei Zündmassen, welche chlorsaures Kali enthalten, gelingt das Verfahren nicht, weil das Leuchten des 'hosphors aufhört, sobald durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf as chlorsaure Kali Chlorverbindungen in Freiheit gesetzt werden.

So wurde z. B. beim Destillieren von 0,002 g Phosphor mit 50 ccm Vasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure ein starkes Leuchten eobachtet, welches während der ganzen Dauer der Destillation — ca. Stunde — sehr deutlich sichtbar war. Wurde jedoch dieselbe Menge ieser Stoffe unter Zusatz von 1,0 g chlorsaurem Kali destilliert, so war ur zum Beginn der Destillation ein ganz kurzes, schwaches, höchstens Sekunden andauerndes Leuchten sichtbar. Sowohl im Destillationsückstande, wie im Destillat konnte aber Phosphor deutlich nachgewiesen rerden. Aus diesen, wie aus zahlreichen anderen Versuchen, bei welchen owohl die Phosphormenge als auch die der Schwefelsäure und des hlorsauren Kalis wechselte, und die alle das gleiche Ergebnis zeigten, eht hervor, daß bei Gegenwart von chlorsaurem Kali bei der Prüfung ach dem Verfahren von Mitscherlich weißer Phosphor leicht überehen werden kann. Das Nichtauftreten des Leuchtens hat hier ohne Zweifel darin seinen Grund, daß die aus dem chlorsauren Kali durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Chlorsäuren den Phosphor, ehe r sich in Substanz verflüchtigen kann, zu phosphoriger oder Phosphoräure oxydieren.

Die Wahrnehmung, daß die Gegenwart von Chlor auf das Leuchten on Phosphor hemmend einwirkt, wurde auch bereits von anderer Seite emacht. Die erste Beobachtung findet sich in Gilberts Annalen der Physik in einer Arbeit von A. Vogel in Paris: „Zweite Abhandlung on den Wirkungen des Sonnenlichtes auf den Phosphor und verschiedene usammengesetzte Körper".

Um die Bildung von Chlorsäuren zu verhindern, dürfte es sich bei der Prüfung der Zündhölzer auf weißen Phosphor empfehlen, dieselben vor der Destillation zur Entfernung des chlorsauren Kalis mehrere Male mit kaltem Wasser auszulaugen. Sollen zugleich in der Zündmasse wasserlösliche Stoffe bestimmt werden, so läßt sich der Nachweis des Phosphors mit dieser Bestimmung vereinigen. Das Auslaugen mit Wasser, welches immerhin etwas zeitraubend ist, läßt sich jedoch dadurch umgehen, daß man zum Ansäuern nicht Schwefelsäure, sondern Weinsäure verwendet. Die Gegenwart von chlorsaurem Kali wirkt dann, wie durch verschiedene Versuche festgestellt wurde, auf den Nachweis des weißen Phosphors nicht störend ein.

Für die quantitative Analyse wurde die Zündmasse, ohne sie vorher anzufeuchten, mit einem scharfen Messer vorsichtig abgeschabt und möglichst darauf geachtet, daß keine Holzteilchen in die abgeschabte Masse mit hineingelangten. Indessen läßt sich dies oft nicht gänzlich erreichen, wodurch die Genauigkeit der Bestimmungen eine geringe Einbuße erleidet. In manchen Fällen wurde in der Weise verfahren, daß eine Anzahl Zündholzköpfe, nachdem sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet waren, abgewogen wurden, und daß dann die Zündmasse durch Erwärmen mit Wasser möglichst vollständig abgelöst wurde. Die von der Zündmasse befreiten Hölzer wurden darauf wieder getrocknet, gewogen und aus der Differenz die Menge der angewandten Substanz berechnet. Bei Kontrollbestimmungen, bei welchen nach den beiden vorstehenden Verfahren die Zündmasse gewonnen war, wurden im allgemeinen dieselben Zahlen erhalten. Die einzelnen Bestandteile der Zündmasse wurden, mit Ausnahme des chlorsauen Kalis, nach den gebräuchlichen Verfahren gewichtsanalytisch bestimmt. Zur Bestimmung des chlorsauren Kalis wurden ungefähr 0,5 g der Zündmasse mit 50 ccm Wasser wiederholt ausgezogen, der Auszug mit dem anderthalbfachen Volumen rauchender Salzsäure nach Zusatz von etwas jodsäurefreiem Jodkalium in einer gut verschlossenen Flasche 15—20 Minuten lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Jod durch Titration mit $^1/_1$ N.-Natriumthiosulfatlösung bestimmt und aus der ausgeschiedenen Menge Jod die vorhandene Menge des chlorsauren Kalis berechnet.

Gasfabrikation. Ammoniak.

Von

Dr. **Otto Pfeiffer,**

Chemiker der städt. Gas- und Wasserwerke, Magdeburg.

Allgemeines. Aus der Aufeinanderfolge der im Fabrikationssystem des Gasanstaltsbetriebes sich vollziehenden Prozesse ergibt sich die Einteilung der hier nötig werdenden chemisch-technischen Untersuchungen in ungezwungener Weise. Der Betrieb des Retortenofens bei Kohlengasgewinnung erheischt Untersuchung des zur Beheizung dienenden Brennmaterials, sei es, daß dieses in Gestalt von Kohle oder Koks auf dem Rost, sei es, daß es indirekt nach der Verwandlung in Generatorgas verbrannt wird. Nächst der Ermittelung des Heizwertes, welcher hier in erster Linie in Frage kommt, ist in Bezug auf den Ofenbetrieb die Kenntnis der Temperaturverhältnisse im Ofengewölbe, den Retorten und den Feuerzügen von Bedeutung, da diese einerseits Aufschluß geben über die gleichmäßige Verteilung der Wärme, Intensität und Stetigkeit derselben, anderseits, in Verbindung mit Rauchgasanalysen, über die durch die abziehenden Schornsteingase bedingten Wärmeverluste. Auch die Kontrolle der Schieberstellung, bezw. die Ermittelung der in den einzelnen Teilen und Zügen des Ofens herrschenden Zugverhältnisse kann zum Gegenstand nutzbringender Untersuchung werden.

Als Rohstoff bietet naturgemäß das Vergasungsmaterial, insbesondere die Gaskohle, das größte Interesse. Ihre vollständige Analyse vermag hinsichtlich der Tauglichkeit zur Gasfabrikation manche wertvollen Anhaltspunkte zu bieten; doch wird zur Ausschlag gebenden Bewertung stets der praktische Vergasungsversuch herangezogen werden müssen. — Nächstdem haben Bedeutung die Prüfung von Benzol und Karburieröl für kalte sowie von Gasöl für warme Karburation des Wassergases.

Die Zusammensetzung des Gases wird verschiedentlich zum Gegenstand der Untersuchung. Schon für die Kontrolle des Ofenbetriebes leistet die Analyse schätzbare Dienste, indem die Generatorgase sowohl wie ihre Verbrennungsprodukte nach den bereits im einleitenden Absatz

gegebenen Andeutungen zu untersuchen sind. Von Produktionsgasen kommen in Betracht: Kohlengas (Rohgas und Straßengas), Holz- und Torfgas, Ölgas, Wassergas (Blaugas und Leuchtwassergas), Mischgas (Dowsongas). In der Reinigung begriffenes und fertiges Produktionsgas ist im allgemeinen nach ein und denselben Regeln zu analysieren. Gewisse verunreinigende Bestandteile, die im Rohgas vornehmlich zu bestimmen sind, werden mittels derselben Methoden auch im Straßengas nachgewiesen. Eine Schranke zwischen beiden Arten von Gasen im Hinblick auf die Untersuchungsmethoden aufzustellen, wie von seiten anderer Autoren geschehen ist, empfiehlt sich um so weniger, als dann auch für die Abarten des Kohlengases und für Wassergas eine Unterscheidung der Untersuchungsmethoden zu verlangen wäre, was füglich unterlassen werden kann. Wir werden uns also auf ein einziges Kapitel über „Gasanalyse“ beschränken, in welchem alles über den Gegenstand Wissenswerte zu finden ist.

Der Analyse schließt sich die Bestimmung des Heizwertes, des spezifischen Gewichtes und der Leuchtkraft des Gases an, womit die Eigenschaften desselben nach allen Richtungen bestimmt sind.

Unter den Abschnitt „Leuchtkraft“ fällt auch die Bewertung von Brennerkonstruktionen und von Gasglühlichtkörpern (Strümpfen). Die Güte der letzteren wird jedoch nicht allein nach der Leuchtkraft sondern noch nach der Seite der Schwere, Formbeständigkeit und Festigkeit gegenüber Erschütterungen zu bemessen sein.

Als Nebenerzeugnis der Gasfabrikation besitzt die gebrauchte Reinigungsmasse einen ziemlich beträchtlichen Verkaufswert durch ihren Gehalt an Cyanverbindungen, Schwefel und Ammoniak, welche Bestandteile zu bestimmen sind. Auch für die Betriebsaufsicht kann die periodische Feststellung ihres Gehaltes von Nutzen sein, wenn man die Wirkung der Masse in den Reinigerkästen genauer verfolgen will. Frische Masse ist zu prüfen auf ihren Gehalt an wirksamem Eisenoxydhydrat, auf Größe der Schwefelwasserstoffabsorption und auf Volumgewicht.

Im Gaswasser ist vornehmlich festzustellen die Grädigkeit und der Ammoniakgehalt. In selteneren Fällen wird eine Bestimmung der sauren Bestandteile erwünscht sein.

Die Gaswasseruntersuchung lenkt hinüber auf die Verarbeitung dieses Nebenproduktes auf Salmiakgeist und Ammoniaksalze, mit deren Herstellung sich größere Gasanstalten selbst befassen. Zur Destillation des Wassers mit Kalk behufs Abtreibung des Ammoniaks bedarf es der Feststellung des Wirkungswertes für den Ätzkalk sowie der Ermittelung des nötigen Kalkzusatzes zum Gaswasser. Fertiger Salmiakgeist ist auf seinen Gehalt sowie auf Reinheit zu prüfen; das nämliche gilt in Bezug auf die Ammoniaksalze.

Die Untersuchung von Koks als Nebenprodukt gestaltet sich genau nach den für Brennstoffuntersuchungen gegebenen Grundsätzen, auf welche hier zu verweisen ist.

Ein wichtiges Nebenprodukt, der Teer, wird in einem besonderen nachfolgenden Kapitel abgehandelt werden. —

Mit dieser Aufzählung ist indessen die Reihe der in Gasanstaltsbetrieben vorkommenden chemischen Arbeiten noch keineswegs erschöpft; sie soll vielmehr lediglich als Richtschnur dienen zur Aufstellung eines bestimmten Arbeitsprogrammes, nach welchem der Chemiker seine regelmäßig auszuführenden Untersuchungen vornehmen, und das er unter Umständen seiner vorgesetzten Behörde vorlegen kann, sofern ihm daran gelegen ist, über die Art der nötig fallenden Untersuchungen ein übersichtliches Bild zu entwerfen. Im übrigen sei jedoch davor gewarnt, daß ein aufgestelltes Arbeitsprogramm die volle Tätigkeit des Gasanstaltchemikers in Anspruch nehme, indem dieser — unter Voraussetzung des nötigen Eifers für die Sache und Trieb zu wissenschaftlichen Arbeiten — bei einigem Spielraum in der Verfügung über seine Zeit nach den verschiedensten Richtungen hin viel nützlicher wirken kann, als durch übermäßige Anhäufung von Untersuchungs-Ergebnissen, die von einer gewissen Grenze ab einen nur mehr statistischen Wert besitzen. Die Fülle der sich im Gasanstaltsbetrieb geradezu aufdrängenden chemischen und physikalischen Arbeiten anderer Art, als der hier bezeichneten, ist groß genug, um dem ausgesprochen wissenschaftlich Beanlagten dauernd Anregung zu ersprießlichem Schaffen zu geben. — Nicht selten ist schon von vornherein dafür gesorgt, daß dem Gaschemiker auch Arbeiten von anderen Gebieten zufallen; so hat er im städtischen Amte häufig die auf die Wasserversorgung bezüglichen Untersuchungen vorzunehmen, wie überhaupt alle in den kommunalen technischen Betrieben auftretenden technischen Fragen zu behandeln. Seiner beruflichen Ausbildung und speziellen Tätigkeit nach ist er wesentlich technischer Chemiker und als solcher zur Bearbeitung der in die städtischen Betriebe einschlägigen Fragen entschieden besser beeigenschaftet, als etwa der Nahrungsmittelchemiker, mit dessen Rat sich einige Stadtverwaltungen begnügen.

I. Ofenbetrieb.

Bei der modernen Kohlengasfabrikation kommen fast nur noch Generatorretortenöfen verschiedener Systeme in Anwendung, seltener Öfen mit Rostfeuerung und Perretfeuerung (mit Unterwindgebläse), welche man jedoch aushilfsweise gern heranzieht, da sie rascheres Anheizen des Ofens gestatten.

a) Fester Brennstoff. Als solcher dient beim Generatorofen ausschließlich Koks, bei Rostfeuerung auch Schwarzkohle, bei Perretfeuerung Koksgrus. Eine Elementaranalyse zum Zwecke der Heizwertbestimmung wird nach den in Bd. I, S. 250 gegebenen Regeln zur Ausführung gebracht, auf welche hier verwiesen sei. Außer der Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und etwa auch Stickstoff wird noch erforderlich diejenige des Schwefels, der Asche und des Wassers (vergl. S. 557), um aus dem Unterschied der gefundenen Bestandteile gegen 100 den Sauerstoffgehalt ableiten zu können. Aus der gefundenen prozentischen Zusammensetzung des Brennstoffs berechnet sich dann dessen unterer Heizwert nach der Dulongschen Formel in Kalorien:

$$81\,C + 290\left(H - \frac{O}{8}\right) + 25\,S - 6\,aq.$$

(vereinbarte Formel des „Vereines deutscher Ingenieure"). — Die Heizwertberechnung gibt — entgegen den Behauptungen einiger Autoren — für Steinkohle und auch manche Braunkohlen durchaus richtige, mit den Ergebnissen guter Kalorimeter (Berthelotsche Bombe) übereinstimmende Werte, wie Bunte durch zahlreiche, aufs genaueste geführte Kontrollversuche endgültig nachgewiesen hat (Muspratts Chemie, IV. Aufl., Bd. IV., S. 291). Allerdings bedarf es peinlich genauer Gesamtanalysen, insbesondere des Wasserstoffs; es sind mindestens zwei Analysen mit befriedigender Übereinstimmung (bis auf 0,2 Proz.) zur Ausführung zu bringen.

Auf alle Fälle genauer und viel einfacher ist der Heizwert durch das Kalorimeter von Berthelot-Mahler mit der Kröckerschen Vorrichtung zu bestimmen (Bd. I, S. 259; vgl. auch Langbein, Zschr. ang. Chem. 1900, S. 1227 u. 1259)[1]). Es ist eine Vereinfachung, wenn man den Brennstoff in Pulverform in ein Platintiegelchen wiegt, das man sodann mittels einer Öse, die in seinen oberen Rand geschlagen wurde, an dem einen Elektrodenstift des Bombendeckels aufhängt. Der Zündungsdraht braucht nicht in den Tiegelinhalt einzutauchen. Koks muß seiner schweren Brennbarkeit wegen äußerst fein pulverisiert (gebeutelt) und mit mindestens 25 at Sauerstoff verbrannt werden. — Von dem ermittelten oberen Heizwert zieht man zur Feststellung des unteren („praktischen"), welcher für Brennstoffe allein in Frage kommt, die Wärmemenge ab, welche für die Verdampfung des im Chlorcalciumrohr gewogenen Verbrennungswassers erforderlich ist (gleich Proz. $H_2O \times 6$ W. E.).

b) Generatorgase. Das im Generatorschacht entwickelte Heizgas soll möglichst wenig Kohlensäure, dagegen um so mehr Kohlenoxyd (neben Wasserstoff) enthalten, namentlich dann, wenn der Generator

[1]) Das Kalorimeter liefert Peters & Rost in Berlin für 400 M.

Gasfabrikation. Ammoniak.

Von

Dr. **Otto Pfeiffer,**

Chemiker der städt. Gas- und Wasserwerke, Magdeburg.

Allgemeines. Aus der Aufeinanderfolge der im Fabrikationssystem des Gasanstaltsbetriebes sich vollziehenden Prozesse ergibt sich die Einteilung der hier nötig werdenden chemisch-technischen Untersuchungen in ungezwungener Weise. Der Betrieb des Retortenofens bei Kohlengasgewinnung erheischt Untersuchung des zur Beheizung dienenden Brennmaterials, sei es, daß dieses in Gestalt von Kohle oder Koks auf dem Rost, sei es, daß es indirekt nach der Verwandlung in Generatorgas verbrannt wird. Nächst der Ermittelung des Heizwertes, welcher hier in erster Linie in Frage kommt, ist in Bezug auf den Ofenbetrieb die Kenntnis der Temperaturverhältnisse im Ofengewölbe, den Retorten und den Feuerzügen von Bedeutung, da diese einerseits Aufschluß geben über die gleichmäßige Verteilung der Wärme, Intensität und Stetigkeit derselben, anderseits, in Verbindung mit Rauchgasanalysen, über die durch die abziehenden Schornsteingase bedingten Wärmeverluste. Auch die Kontrolle der Schieberstellung, bezw. die Ermittelung der in den einzelnen Teilen und Zügen des Ofens herrschenden Zugverhältnisse kann zum Gegenstand nutzbringender Untersuchung werden.

Als Rohstoff bietet naturgemäß das Vergasungsmaterial, insbesondere die Gaskohle, das größte Interesse. Ihre vollständige Analyse vermag hinsichtlich der Tauglichkeit zur Gasfabrikation manche wertvollen Anhaltspunkte zu bieten; doch wird zur Ausschlag gebenden Bewertung stets der praktische Vergasungsversuch herangezogen werden müssen. — Nächstdem haben Bedeutung die Prüfung von Benzol und Karburieröl für kalte sowie von Gasöl für warme Karburation des Wassergases.

Die Zusammensetzung des Gases wird verschiedentlich zum Gegenstand der Untersuchung. Schon für die Kontrolle des Ofenbetriebes leistet die Analyse schätzbare Dienste, indem die Generatorgase sowohl wie ihre Verbrennungsprodukte nach den bereits im einleitenden Absatz

Praktiker ist allerdings in der Lage, auch ohne chemische Hilfsmitt über den Stand der Verbrennung nach der einen oder anderen Richtu hin Schlüsse zu ziehen. Die im Ofengewölbe und den Zügen he schenden Temperaturverhältnisse — soweit sie aus der Glutfarbe du das geübte Auge beurteilt werden können — sind ihm maßgebend f etwaigen Luftüberschuß, welcher abkühlend wirkt; größerer Mangel a Sekundärluft kann andererseits leicht erkannt werden an dem Erschein blauer Kohlenoxydgasflammen, die in den Zügen auftreten, sowie a der stärkeren Erwärmung der letzteren bis zum Schornstein hin. Genau Aufschluß über den Zustand der Verbrennung kann indessen nur d Gasanalyse erteilen. Diese bietet außerdem die Möglichkeit, dur gleichzeitige Probenahme von verschiedenen Stellen der Züge, etwa a verschiedenen Höhen (Zonen) des Ofens, über den Zustand des Mau werks im Hinblick auf Dichtigkeit der Fugen zuverlässigen Anhalt z gewinnen, da sich größere Undichtheiten durch sprungweise Zunah des Sauerstoffgehaltes in den Verbrennungsprodukten verraten. Zu Veranschaulichung des Gesagten folgen hier die Rauchgasanalysen v einem längere Zeit im Betrieb gestandenen Retortenofen aus verschieden Höhen vom Ofengewölbe, Zone 1, ab bis zum Schornstein, Zone 7, w durch eben so viele Phasen der Verbrennung bezeichnet werden:

Zone	Kohlensäure Proz.	Kohlenoxyd Proz.	Wasserstoff Proz.	Sauerst Proz.
1 (Ofengewölbe)	18,5	2,7	1,4	0
2	19,4	0,6	0,3	0
3 (Anfang der Züge)	19,3	0	0	0,3
4	18,4	0	0	0,6
5	14,0	0	0	6,4
6	7,2	0	0	13,0
7 (Schornstein)	7,2	0	0	13,2

Die Zone der neutralen Verbrennung liegt hier also zwischen 2 und 3, durch welch letztere im vorliegenden Falle die Stelle des Eintritts der Verbrennungsgase aus dem eigentlichen Ofenraum in den Anfang der Züge bezeichnet ist, der für den Ofenbetrieb normale Zustand (Pfeiffer, Neutrale Verbrennung im Retortenofen. J. Gasbel. 1898, S. 605).

Die Mittel zur Ausführung der Analysen sind die nämlichen wie für die Generatorgasuntersuchung (unter b). Da die Versuchsreihe mög lichst ein und der nämlichen Zeit der Probenahme entsprechen soll, so sind die Proben rasch hintereinander zu ziehen, etwa innerhalb eine Viertelstunde. Ihre vorläufige Aufbewahrung kann erfolgen in zyli drischen Glaskörpern von 150 ccm Inhalt mit nur 5 cm langen Roh ansätzen. Die Verschlüsse (Gummischlauch mit Glasstöpsel) lassen si durch Einölen mit Glyzerin völlig dicht halten. (Verf. hat derart

gefaßte Gasproben nach achttägiger Reise in Untersuchung genommen; sie zeigten sich nicht durch die geringste Menge Luft verunreinigt.) Nachdem man die Kohlensäure bestimmt hat, bringt man den Sauerstoff mittels der Phosphorpipette zur Absorption. Die Gegenwart desselben macht sich alsbald durch das Auftreten von dickem Nebel in der Pipette kenntlich. In diesem Falle hat man nachher nicht auf Kohlenoxyd und Wasserstoff zu prüfen. Bei Ausbleiben der Nebelbildung muß man indessen auf Überschuß an brennbaren Gasen gefaßt sein, die durch Verbrennung über Palladiumasbest bestimmt werden. Es genügt zu dem Ende die Vermengung des Gasrestes mit 10 bis 20 ccm Luft, die in der Bürette noch bequem Platz hat, und einmaliges Hin- und Herführen durch das erhitzte Palladiumasbeströhrchen. (Vergl. b) Generatorgase, bezw. Gasanalyse III., D. a) d), S. 585.)

Fig. 88.



Zur Untersuchung von Schornsteingasen (mit sicherem Luftüberschuß) bedient man sich am einfachsten des Apparates von Orsat (vergl. Bd. I, S. 221).

Handelt es sich lediglich um Auffindung der neutralen Zone, so bedarf es nicht der vollständigen Rauchgasanalysen, sondern nur der nach Zonen fortschreitenden Prüfung auf Sauerstoff; wo dieser aufzutreten beginnt, ist die neutrale Verbrennung eben überschritten.

Diese Prüfung läßt sich nach dem Verfasser (Journ. f. Gasbel. 1898, S. 605) qualitativ recht einfach und schnell auf folgende Weise bewerkstelligen. Man schließt in ein Chlorcalciumrohr von etwa 30 cm Länge gelben Phosphor in Stangenform ein, so daß die Röhre bis zur halben Höhe damit angefüllt ist (Fig. 88). Die Einfüllöffnung verschießt man mit einem Kork, durch welchen ein U-Röhrchen führt. Da der Phosphor an der Luft verzehrt wird, bezw. Feuer fangen kann, so bewahrt man die Röhre in einem Standglas unter Wasser auf. Beim Gebrauch hebt man sie jedoch aus dem Zylinder, so daß das Wasser ausläuft, verbindet das obere, ausgezogene Ende mit einem Saugapparat (Gummipumpe), unten das U-Röhrchen mit einem Gummischlauch, der seinerseits an die Porzellanröhre angeschlossen ist, deren man sich zur Entnahme von Gasproben bedient (S. 549). Es empfiehlt sich, die Röhre jetzt wieder in das Wasser zu stecken, um den Phosphor gegen die Ofenausstrahlung zu schützen. Man schiebt nun die Porzellanröhre durch eines der oberen Schaulöcher in den Zug und saugt die Verbrennungsgase durch den kleinen Apparat; zuerst rasch, um ihn damit anzufüllen,

dann langsam. Es wird nichts zu bemerken sein, sofern unverbrannte Gase im Überschuß vorhanden sind. Ein leichter Dampf, der sich jedesmal beim Ansaugen bildet, um langsam wieder zu verschwinden, hat nichts zu sagen; er wird durch die plötzliche Expansion des im Rauchgase enthaltenen Wasserdampfes hervorgerufen (wie er auch jedesmal wahrgenommen wird, wenn man durch ein Glasgefäß zwecks Probenahme Rauchgas saugt); mit der nachfolgend zu beschreibenden Erscheinung hat er indessen nichts gemein und kann damit nicht wohl verwechselt werden. — Die Zonen werden nun der Reihe nach von oben nach unten durchprobiert, was für jeden Versuch einen Zeitaufwand von höchstens 2 Minuten verursacht, bis man an die Stelle mit beginnendem Sauerstoffüberschuß gelangt. Dieser wird sich nun dadurch sehr deutlich zu erkennen geben, daß der Phosphor in Berührung mit den Verbrennungsgasen dicke, weiße Nebel von Phosphoroxyden bildet, welche die ganze Röhre anfüllen. Die gesuchte Zone der neutralen Verbrennung liegt also zwischen dieser Versuchsstelle und der vorangegangenen.

Es liegt auf der Hand, daß man mit Hilfe dieser einfachen Vorrichtung nicht nur die neutrale Verbrennungszone rasch auffinden, sondern daß man dieselbe — unter Betätigung der Sekundärluftschieber — an jede beliebige Stelle des Ofens verlegen kann[1]).

d) Temperaturmessungen. Die Feststellung der Hitzegrade in den einzelnen Teilen des Ofengewölbes, den Zügen, dem Schornstein, sowie innerhalb der Retorten verleiht den Untersuchungen der Verbrennungsgase, im Anschluss an diese, erst rechten Wert, da die Temperaturen des Ofens die Wirkung des regelrecht sich vollziehenden Verbrennungsvorganges wiederspiegeln.

Für Temperaturmessungen im Ofen leistet das thermoelektrische Pyrometer von Le Chatelier (Bd. I, S. 202) ganz vorzügliche Dienste. Zur Ersparung der sehr teuren und zerbrechlichen weiten Porzellanschutzröhre („d“, l. c.) zieht Verf. die Schenkel des Elementes durch dünne Biskuitröhren (Röhre No. 0,2016 der Berliner Porzellanmanufaktur) und damit in ein 1 cm weites Eisenrohr, so daß nur die Verbindungsstelle der Drähte an dem einen Ende frei hervorragt. Im übrigen wird der Hohlraum der Röhre an jenem Ende mit Faserasbest fest zugestopft. Das Pyrometer gestattet so leichtes Hantieren: es hat auch nichts zu sagen, wenn sich die Eisenröhre im Feuer verbiegt (Zsch. angew. Ch. 1901, 390).

Die Temperaturen am Scheitel des Retortengewölbes können 1000 bis 1200° C. betragen, im Schornstein 300 bis 600°, je nach Konstruk-

[1]) Der Apparat kann fertig zusammengestellt bezogen werden von C. Desaga, Heidelberg.

on des Ofens. Durch richtige Verlegung der neutralen Verbrennungs-one auf den Anfang der Züge erhält man die günstigste Verteilung der Wärme, derart, daß im Ofengewölbe möglichst hohe, im Schornstein nöglichst niedere Temperatur herrscht. Es muß übrigens bemerkt werden, daß sich der Erfolg verbesserter Schieberstellung in den Tem-peraturen erst nach vielen Stunden ausspricht, weil der massige Bau es Ofens einem raschen Ausgleich hinderlich ist. Aus dem nämlichen Grund zeigen die meisten Öfen eine große Stetigkeit im Grad ihrer Erwärmung, die daher den mittleren Zustand des Ofens besser zum Ausdruck bringt als gelegentliche Analysen der Rauchgase, welche tändigem Wechsel unterworfen sind.

Die Temperatur in den Retorten, welche im allgemeinen um 00 bis 300° tiefer als die des umgebenden Ofenraums liegen, sind in nancher Hinsicht von Interesse. Die einzelne Retorte muß die für die Vergasung erforderliche Temperaturhöhe besitzen; Überhitzung durch Stichflamme ist andererseits mit Rücksicht auf die Dauer des Retorten-naterials zu vermeiden. Eine andere an den Ofenbau zu stellende For-lerung besteht in der Möglichkeit, sämtliche Retorten gleichmäßig an der entwickelten Wärme teilnehmen zu lassen. Der Praktiker vermag aus der Glutfarbe der geöffneten Retorten über den Zustand der Erwärmung nach beiden Richtungen hin ziemlich sicher zu urteilen. Für genaue Temperaturmessungen dienen vorzüglich die pyrometrischen Verfahren, die auf der Erhitzung eines Metallkörpers von bekannter Wärmekapazität beruhen (vergl. Bd. I, S. 200 unter 9); auch die Segerschen Schmelz-kegel (Bd. I, S. 198) von Nummer 015 bis 007 können hierzu Verwen-dung finden. Erstere Methode bietet den Vorzug, daß der ganze Ver-such in etwa 1/4 Stunde zu Ende geführt werden kann, indem man den Metallkörper innerhalb der geschlossenen Retorte höchstens 10 Minuten zu belassen braucht, bis er die Temperatur angenommen hat. — Gute Erfahrungen hat Verf. auch mit dem Wannerschen Pyrometer (Bd. I, S. 199; Zsch. angew. Chem. 1902, S. 715) gemacht, welches unbedingt die rascheste und sicherste Bestimmung der Retortentemperatur gestattet und nur den Nachteil besitzt, daß seine Anwendbarkeit auf Tempe-raturen über 900° beschränkt ist.

e) Zugmessungen. Wertvolle Anhaltspunkte über den Zustand des Ofens in Bezug auf Dichtheit des Mauerwerks bieten nebst den unter c) bezeichneten Rauchgasanalysen auch Messungen des Zuges im Verlauf der Abgaskanäle. Bei normaler Beschaffenheit wird der Zug vom Scheitel des Ofengewölbes bis zum Schornstein Zone um Zone stetige Zunahme erfahren. Wo dieses Verhältnis gestört ist, darf man auf inneren Bruch im Mauerwerk schließen, und es strömt dann Luft aus den Sekundärluftkanälen nach den Rauchgaskanälen. Die leichte Aus-

führbarkeit der Zugmessungen ermöglicht das rasche Auffinden derartiger Störungen, über deren Umfang man sich sodann mit Hilfe der Gasanalyse nähere Vorstellung verschaffen kann. Beispielsweise war der Zug in der linken Hälfte eines guten Ofens im Verlauf von 7 Zonen in mm Wassersäule: 2,0—5,3—5,8—6,2—7,0—13,0—13,0; derjenige eines Ofens mit inneren Brüchen: 1,3—4,5—5,0—5,2—5,9—10,2—10,5.

Als Instrument für Zugbestimmungen empfiehlt sich das Pécletsche Anemometer (Bd. I, S. 191), das Differential-Manometer von König (Bd. I, S. 189) oder der trockene Zugmesser von Hudler, Glauchau (Journ. f. Gasbel. 1893, S. 10).

f) Unterfeuerung (Brennmaterialverbrauch). Zur Unterhaltung gleichmäßiger Beheizung brauchen Rostöfen 20 bis 25 kg, Generatoröfen 10 bis 14 kg Koks auf 100 kg vergaster Kohle. Zur genauen Feststellung dieses Brennstoffverbrauchs — eine bei Abnahme neuer Öfen und für die Statistik wiederkehrende Aufgabe — ist gleichzeitig die Koksausbeute zu ermitteln. Der Versuch hat sich auf mindestens 24 Stunden auszudehnen. Die in die Mittelretorten geladenen Kohlen, aus welchen die Heizung nach dem Abgasen gespeist wird, werden gewogen. Der Koks aus 2 bis 3 dieser Retorten wird beim Ziehen in einen tarierten, luftdicht verschließbaren Wagen gebracht und gleichfalls gewogen. Es ist dann nur noch die Anzahl der Retortenladungen aufzuzeichnen, welche für die Unterfeuerung verwendet wurde. Zu Beginn und Ende des Versuchs muß etwa die gleiche Menge Brennstoff im Feuerherd liegen. Beispiel. Retortenladung: 220 kg Gaskohle; Gesamtgewicht in 24 Std. bei einem 9 er Ofen und 6-stündiger Vergasungszeit: (9 . 24 . 220) : 6 = 7920 kg. Koksausbeute: 151,3 kg = 68,8 Proz.; unter den Retorten verheizt: 6 Retortenladungen Koks. Unterfeuerung somit 220 . 0,688 . 6 = 908,2 kg Koks = 11,5 Proz.

g) Wärmeverlust durch Abgase nach Bunte (Journ. f. Gasbel. 1878, 62 und in Muspratts Chemie, IV. Aufl., 4. Bd., S. 299 ff.). — Dem Kohlensäuregehalt der Verbrennungsgase entspricht eine bestimmte theoretische Verbrennungstemperatur für jeden Brennstoff, deren Höchstwert bei neutraler Verbrennung erreicht wird, und die sich bei Luftüberschuß vermindert, ganz im Verhältnis des Kohlensäuregehaltes der Abgase, so daß also dem letzteren eine bestimmte Anfangstemperatur T entspricht. Kennt man noch die Temperatur t der Abgase, so ist der Wärmeverlust durch den Schornstein $= \frac{t}{T} . 100$. Der nachfolgenden Tabelle Buntes liegen die Anfangstemperaturen für Kohlenstoff zu Grunde dieselbe hat daher auch noch für Koksfeuerung Geltung. Indessen werden die Ergebnisse ungenau bei über 400° liegenden Abgastemperaturen; oberhalb dieser Grenze abgeleitete Werte können nur zum Vergleiche dienen

CO_2-Gehalt Proz.	Anfangstemperatur Grad C.	Diff. für 0,1 Proz. CO_2	CO_2-Gehalt Proz.	Anfangstemperatur Grad C.	Diff. für 0,1 Proz. CO_2
1	141	14	11	1490	13
2	280	14	12	1620	13
3	419	14	13	1750	13
4	557	14	14	1880	13
5	694	14	15	2005	12
6	830	14	16	2130	12
7	967	13	17	2255	12
8	1096	13	18	2375	12
9	1229	13	19	2500	12
10	1360	13	20	2625	12

Beispielsweise hat man in den Schornsteingasen festgestellt: $CO_2 = 9{,}8$ Proz. (Mittel aus mehreren Versuchen) und $t = 385^0$; so ist der Wärmeverlust $= \frac{385 \cdot 100}{1334} = 28{,}9$ Proz.[1]).

II. Vergasungsmaterialien.

A. Gaskohle.[2])

a) Chemische Bewertung. Eine zur Gasfabrikation geeignete Kohle muß viel und leuchtkräftiges Gas geben und einen gut verwertbaren Koks zurücklassen. Von den bekannten Kohlentypen bewähren sich daher im allgemeinen die unter dem Sammelnamen „Mattkohlen“ bezeichneten Sorten als Gaskohlen am besten.

Elementaranalyse. Diese erfolgt nach den im Kapitel „Brennstoffuntersuchung“ (Bd. I, S. 214) gegebenen Regeln. — Es ist eine selbst in fachmännischen Kreisen viel verbreitete Anschauung, daß man aus der Elementaranalyse nichts über den Wert der Kohle zur Gasfabrikation aussagen könne, da die Analysen von Kohlen ein und desselben Flözes untereinander innerhalb großer Grenzen schwankende Werte aufweisen; es soll überhaupt nicht möglich sein, durch wiederholtes Ziehen von Durchschnittsproben einheitliche Muster zu erlangen. Diese Einwände verschwinden sofort, wenn man aus den Kohlenanalysen die (für verschiedene Stellen eines Flözes allerdings wechselnden) Gehalte für Wasser und Asche ausscheidet und nur den Rest, also die reine Kohlensubstanz, nach prozentischem Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (+ N + S) ins Auge faßt. Auf solche Weise auf einheitliche Grundlage gestellte Analysen zeigen nun in der Tat überraschende Über-

[1]) Vergl. auch Bd. I, 242 f.

[2]) Vergl. auch „Feste Brennstoffe“ II, S. 548.

einstimmung für Kohlen derselben Herkunft, so daß sich deren Zusammengehörigkeit und ihr Charakter als Gaskohle an der Gleichartigkeit der chemischen Zusammensetzung unschwer erkennen läßt. Nach Bunte (J. G. 1888, S. 895), welcher diese Beziehungen zuerst klargelegt hat, enthalten die wichtigsten deutschen Gaskohlen durchschnittlich:

	auf 100 Teile Kohlensubstanz		
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff (+ N + S)
Westfälische Gaskohle	85,39	5,44	9,17
Schlesische -	84,80	5,30	9,90
Saarbrücker -	84,45	5,43	10,12
Böhmische -	82,65	5,88	11,47
Sächsische -	82,38	5,74	11,88

Noch weiter geht Sainte-Claire Deville, indem er, auf Grund zahlreicher Vergasungsversuche an der Versuchsgasanstalt zu La Villette, sämtliche zur Gasbereitung verwendbaren Kohlen in 5 Gruppen klassifiziert nach Maßgabe ihres Sauerstoffgehaltes, dessen allmähliches Verschwinden im innigsten Zusammenhang mit dem Alter der Kohle stehen soll.

Die sehr mannigfaltigen Beziehungen der so gruppierten Kohlen zur Analyse, Ausgiebigkeit bei der Destillation und Eigenschaft des erzielten Gases sind in folgender Zusammenstellung, welche die Durchschnittswerte der Versuche umfaßt, zum Ausdruck gebracht (Pfeiffer, Das Gas, S. 78).

		I. Typus	II. Typus	III. Typus	IV. Typus	V. Typus
100 Tl. Kohlensubstanz enthalten	Sauerstoff . . .	5,56	6,66	7,71	10,10	11,70
	Wasserstoff . .	5,06	5,37	5,40	5,53	5,64
	Kohlenstoff . .	88,38	86,97	85,89	83,37	81.66
	Stickstoff (rund)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Wassergehalt der lufttrockenen Rohkohle		2,17	2,70	3,31	4,35	6,17
Gesamtmenge der Destillationsprodukte		26,82	31,59	33,80	37,34	39,27
Koksausbeute		73,18	68,41	66,20	62,66	60,73
Gas in kg aus 100 kg Kohlensubstanz .		13,70	15,08	15,81	16,95	17,00
Teer		3,90	4,65	5,08	5,48	5,59
Ammoniakwasser		4,58	5,22	6,80	8,62	9,86
Zusammensetzung des Gases in Volumprozent:						
Kohlensäure		1,47	1,58	1,72	2,70	3,13
Kohlenoxyd		6,68	7,19	8,21	9,85	11.93
Wasserstoff		54,21	52,79	50,10	45,45	45,26
Methan und Stickstoff		34,37	34,43	35,03	36,42	37,14
Schwere Kohlenwasserstoffe		3,27	4,01	4,94	5,58	5,54
Spezifisches Gewicht des Gases . . .		0,352	0,376	0,399	0,441	0,482
Gasverbrauch bei gleicher Leuchtkraft .		132,1	111,7	103.8	102,1	101.8

Hiernach sind die Kohlen vom Typus III (7,5 bis 9 Proz. O) die besten Gaskohlen; sie liefern reichliches und gutes Gas, sowie Koks von guter Qualität. Kohlen vom Typus I und II geben viel Koks, dagegen schlechtes Gas; Typus IV und V geben ein Gas von oft sehr großer Leuchtkraft, jedoch wenig und schlechten Koks. — Übrigens dürfen die Ausbeutezahlen nicht verallgemeinert werden; sie können nur unter der Voraussetzung zum Vergleich dienen, daß die Betriebsweise immer die nämliche war. — Für die laufende Kohlenprüfung genügen meist nachfolgende Untersuchungen.

Die Prüfung der Kohlen auf Wassergehalt, Asche, Schwefel und Verkokungsrückstand ist Bd. I, S. 245 ff. und 427 ff. beschrieben. Zur Eschkaschen Schwefelbestimmung sei auf die in der Chem.-Ztg. 1904, 38 beschriebene Vorrichtung zur Abhaltung des Schwefels des Leuchtgases hingewiesen. Ein Teil des Schwefels findet sich im Rohgas als Schwefelwasserstoff und muß im Betriebe beseitigt werden; ein anderer bleibt im Straßengas als Schwefelkohlenstoff und in organischen Verbindungen und tritt bei der Verbrennung als SO_2 auf: der Rest verbleibt im Koks.

Der flüchtige Schwefel kann nach Zulkowsky (Bd. I, S. 271) oder bei der kalorimetrischen Prüfung in der Bombe (S. 559) bestimmt werden. Vergl. auch Graefe (Zsch. angew. Chem. 1904, S. 616) und v. Konek (ebend. 1903, S. 516).

An Stelle der Bd. I, S. 247 und 527 beschriebenen, von Muck herrührenden und in den deutschen Ländern am meisten gebräuchlichen Verkokungsprobe führt man (nach Zsch. angew. Chem. 1904, S. 738) im westdeutschen Kohlenbezirk die „Blähprobe" aus, wobei man den Abstand zwischen Brennermündung und Tiegelboden von 3 cm auf 6 bis 9 cm erhöht, aber im übrigen wie sonst verfährt. In Bochum verwendet man dazu Tiegel von etwa 22 bis 35 mm Höhe mit übergreifenden Deckeln, die in der Mitte eine Öffnung von etwa 2 mm besitzen, und stellt sie in der 18 cm hohen Flamme so, daß der Tiegelboden 6 cm über dem Brenner kommt, der Tiegel sich also in der oberen Oxydationszone der Flamme befindet. Man erhitzt, bis über der Öffnung im Deckel kein Flämmchen mehr auftritt. Nach dieser „Bochumer" Methode bekommt man regelmäßigere, 2 bis 3 Proz. niedrigere Resultate als nach der Muckschen, die außerdem im allgemeinen besser als die letzteren mit den Vergasungsversuchen durch Destillation übereinstimmen sollen.

b) Direkte Bewertung der Kohle durch Destillation. Die Ergiebigkeit einer Kohle an Leuchtgas und Nebenprodukten kann nur durch praktische Destillation im normalen Betriebe ergründet werden; der Laboratoriumsversuch hat sich hierzu nicht geeignet erwiesen. Die Verhältnisse im kleinen sind zu verschieden von denjenigen im großen.

Man kann namentlich in Beziehung auf die Höhe der Temperatur und ihre fortgesetzte Einwirkung auf die Kohle, sowie ihre abdestillierten Stoffe, den Versuch nicht unter hinreichend gleichen Bedingungen führen.

Als Versuchsanstalt kann nun entweder eine im kleinsten Umfang (mit 1 Retortenofen) erbaute selbständige Anstalt dienen; oder es wird (nach Schilling) eine einzelne Retorte des in normalem Betrieb befindlichen Ofenblocks zum Zweck der Versuche vor der Vorlage abgezweigt und in Anschluß mit einem kleinen Reinigungssystem gebracht[1]). Bezüglich der Versuchsanordnung der völlig dem großen Betrieb angepaßten Apparate muß auf die Quellen verwiesen werden[2]). Zu bestimmen ist das für eine Beschickung eingetragene Kohlengewicht, die Ausbeute an Gas in Kubikmetern, dessen Leuchtkraft und spezifisches Gewicht, die Menge des erhaltenen Teers, Gaswassers und Koks. Bezeichnet man die Gasausbeute aus 1 kg Kohle in Liter mit V, die Leuchtkraft bei 150 l Stundenverbrauch mit L, so ergibt sich eine Wertzahl

$$W = \frac{V \times L}{150},$$

die für ein und dieselbe Kohlensorte auch bei nicht völliger Gleichheit der Ofentemperaturen eine nahezu gleichbleibende Größe ist. Diese Wertzahl beträgt z. B. für eine englische Kohle mit 29,5 cbm Gasausbeute und 16,3 HK. Leuchtkraft $(295 \times 16,3) : 150 = 32,1$ W.

Versuchsergebnisse. Zum Schlusse dieses Abschnittes führen wir noch das Ergebnis einer Reihe von Vergasungsversuchen mit den wichtigsten Gaskohlen bezw. sog. Zusatzkohlen an nach den von Schilling (l. c.) seit Anfang der 60er Jahre gemachten Aufzeichnungen:

Bezeichnung der Kohlen	Zahl der untersuchten Sorten	100 kg Kohle liefern Gas in cbm		Spez. Gewicht des Gases		Leuchtkraft von 150 l in HK		Koksausb[illegible] in Pro[illegible]
		Grenzwerte	Mittel	Grenzwerte	Mittel	Grenzwerte	Mittel	Grenzwerte
Westfälische Gaskohlen	9	30,4—34,7	32,9	0,40—0,47	0,43	6,6—11,9	9,3	66—72
Saarbrücker -	11	29,3—34,8	31,6	0,40 - 0,42	0,41	11,1—13,6	12,8	61—69
Zwickauer -	8	28,4—30,5	27,3	0,43—0,48	0,46	10,1—16,0	13,0	52—57
Niederschles. -	4	32,1—32,8	32,7	0,43—0,44	0,43	6,4— 8,6	7,2	65—71
Pilsener -	20	25,8—30,0	28,4	0,40—0,46	0,43	6,1—15,0	13,1	57—70
Pilsener Plattenkohlen	4	30,9—35,1	33,4	0,52—0,54	0,53	28,7—30,6	29,3	51—54
Falkenauer Braunkohlen	2	32,5—32,6	32,6	0,55—0,56	0,55	29,1—29,9	29,5	35—36

[1]) Schilling, Handb. f. Gasbel.
[2]) l. c. und Journ. f. Gasbel. 1898, S. 777. Drehschmidt, ibid., 1904.

Die im großen Gasanstaltsbetrieb sich ergebenden Ausbeuten reichen von denjenigen der Versuchsgasanstalten nach entgegengesetzten Richtungen ab, indem bei letzteren mehr Gas von geringerer Leuchtkraft und, wegen des geringeren Abbrandes, mehr Koks erhalten wird (Pfeiffer, Das Gas, S. 70).

Zu den Vergasungsmaterialien in weiterem Sinne gehört auch Koks im Hinblick auf seine Verwendung zur Wassergasbereitung; man wird ihn nach den nämlichen Gesichtspunkten bewerten, wie den Brennstoffkoks, in erster Linie also nach dem Gehalt an Asche, Schwefel und etwa nach dem Heizwert (vergl. S. 548). — Ferner kann man unter die Vergasungsmaterialien rechnen das Gasöl für heiße und die sog. Karburieröle für kalte Aufbesserung.

B. Gasöl für Leuchtwassergas.

Zur Karburation von Wassergas auf heißem Wege dienen vornehmlich die sächsischen Braunkohlen-Teeröle, ferner Schieferöl und etwa Petroleum. Eine chemische Untersuchungsmethode zur Erlangung eines Anhaltes über ihre Wirtschaftlichkeit zum genannten Zwecke gibt es nicht; nur der praktische Betrieb kann eine Entscheidung herbeiführen. Jedoch bietet die nachfolgende Untersuchung wertvolle Unterlagen zur Wiedererkennung eines einmal als gut ausprobierten Gasöls.

a) Spezifisches Gewicht, zweckmäßig bezogen auf $17\frac{1}{2}^0$ C. Korrektionsfaktor für $\pm 1^0 = \mp 0{,}001$.

b) Destillationsprobe. Aus einem 150 ccm fassenden sog. Fraktionierkolben mit 75 cm langem, 2 cm weitem Kühlrohr von etwa 20^0 Neigung (vergl. den Englerschen Apparat unter „Rohpetroleum", Bd. III) werden 100 ccm des Gasöls destilliert. Abfallen des ersten Tropfens bezeichnet den Siedebeginn. Weiter werden die bis 200^0 sowie die bis 300^0 übergehenden Fraktionen in Volumprozent festgestellt. In der Minute sollen etwa 2,2 ccm überdestillieren; nach Erreichen der Grenztemperaturen entfernt man die Flamme einen Augenblick, so daß das Thermometer um mindestens 20^0 C. sinkt, und erhitzt dann wieder bis zum Fraktionspunkt.

c) Heizwert. Man verbrennt in der Berthelotschen Bombe 0,6 bis 0,7 g Öl, die man nach S. 548 in ein Platintiegelchen eingewogen hat. Es genügt hier Feststellung des „oberen" Heizwertes. — Zur gleichzeitigen und sehr genauen Bestimmung von

d) Schwefel bringt man in die Bombe 10 ccm Wasser (die für die Heizwertbestimmung natürlich mit dem Wasserwert in Rechnung zu setzen sind), welches die gebildete Schwefelsäure sowie etwas Salpetersäure aufnimmt. Man bestimmt die Schwefelsäure in der ausgespülten Flüssigkeit nach dem Vorgang Berthelots (Ann. Chim. Phys. [6] **22**,

173; **23**, 507) entweder gewichtsanalytisch oder nach Langbein (Zsch. angew. Chem. 1900, S. 1260) titrimetrisch: Die Flüssigkeit wird zur Vertreibung der Kohlensäure ausgekocht und sodann mit $^1/_{10}$ N.-Baryt-wasser und Phenolphtalein titriert (a, Schwefelsäure plus Salpetersäure). Sodann werden zur Fällung des salpetersauren Baryts 20 ccm $^1/_{10}$ N.-Soda hinzugefügt, filtriert und der Überschuß mit Säure und Methylorange zurückgemessen (c). Der Schwefelsäure entspricht also der Laugenverbrauch a — (20 — c) ccm $^1/_{10}$ N., welche Menge zur Berechnung des Schwefels mit 0,0016 zu multiplizieren ist. — (Über Schwefelbestimmung im Gasöl vergl. auch Graefe, Zsch. angew. Chem. 1904, S. 616.)

e) Kreosot. Größere Mengen sauerstoffhaltiger Körper würden den Wert des Gasöles herabsetzen. Nach der von Krey angegebenen Kreosotbestimmung des sächsisch-thüringischen Mineralöl-Vereins (Muspratts Chemie, 4. Aufl., Bd. VI, S. 1997) werden in einem 100 ccm enthaltenden Meßzylinder 50 ccm des Öles mit 20 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,36 (gleich 38⁰ Bé.) etwa 5 Minuten geschüttelt. Man läßt absitzen, was durch Einsenken des Glaszylinders in warmes Wasser befördert werden kann. Es bilden sich 3 Schichten: oben das stark dunkelgefärbte Öl, unten die überschüssige Lauge, und in der Mitte eine tief schwarz gefärbte Zone von Kreosotnatron, deren Volum nach mehrstündiger Ruhe den Kreosotgehalt des Öles in Prozent direkt angibt, da es zur Hälfte aus dem gesuchten Bestandteil gebildet wird. —

Ein thüringisches Gasöl für Wassergasfabrikation ergab nach vorstehenden Untersuchungen: spez. Gewicht 0,8945; Siedebeginn 226⁰; Fraktion bis 300⁰ C. in Proz. 54,5; Heizwert 10630 W. E. (Fraktion unter 300⁰ C. 10776 W. E.); Schwefel 2,14 Proz.; Kreosot 1,5 Proz.

C. Karburieröl für kalte Aufbesserung.

a) Rohbenzol. Das nach dem Vorschlag Buntes (Journ. f. Gasbel. 1893, S. 442) zur Aufbesserung des Steinkohlengases oder zur Karburation von Blauwassergas dampfförmig einverleibte Benzol soll möglichst wenig von den höher siedenden Homologen enthalten, um die Kältebeständigkeit zu sichern. Von den technischen Präparaten kann daher nur sog. 90er Benzol Verwendung finden, von welchem bei der Destillation bis 100⁰ mindestens 90 Proz. übergehen. Die restlichen 10 Proz. sollen noch unterhalb 120⁰ destillieren.

b) Olefinhaltige Karburieröle (Gasolin, Karburin u. a.), die z. B. als billige Abfallerzeugnisse bei der Fettgasverdichtung nach Pintsch erhalten und für kalte Aufbesserung in den Handel gebracht werden, sind gleichfalls der Destillationsprobe zu unterziehen, zur Feststellung der schwerer flüchtigen und daher minderwertigeren Bestand-

ile. Ein solches Öl enthält z. B. 70 Proz. Benzol, 15 Proz. Toluol, 5 Proz. höhere aromatische Homologe, 10 Proz. Homologe des Äthylens (Olefine).

Der Gehalt an Olefinen erhöht den Wert dieser Öle in Rücksicht auf die höhere Dampfspannung, welche es erlaubt, dem Gase mehr Dämpfe einzuverleiben als durch Benzol. Es verringert jedoch den Wert durch die geringere Leuchtwirkung. — Zur Bestimmung der Olefine dient die Bromprobe: 5 bis 20 ccm des Öls werden in einem 200 ccm-Meßzylinder mit Bromwasser von bekanntem Gehalt 2 Minuten geschüttelt, das unangegriffene Brom mit gemessener Thiosulfatlösung übertitriert, mit KJ und Stärkekleister versetzt und mit $^1/_{20}$ N.-Jodlösung zurücktitriert. Man rechnet auf 1 g Bromverbrauch $^1/_2$ g Olefine (entsprechend rund 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Hexylen).

Beispiel: a) 10 ccm Bromwasser = 14,1 ccm $^1/_{20}$ N.-Thiosulfat = 14,1 $\times$ 0,008 = 0,1128 g Brom. b) 20 ccm Karburieröl, 2 Minuten mit 149 ccm Bromwasser geschüttelt. c) Zusatz von 26,9 ccm $^1/_{20}$ N.-Thiosulfat bis Entfärbung, dann KJ und Stärke, Titration mit 1,7 ccm $^1/_{20}$ N.-Jod bis Blaufärbung; zurücktitriert also 26,9 — 1,7 = 25,2 ccm $^1/_{20}$ N.-Thiosulfat, entsprechend (nach a) $\frac{10 \cdot 25,2}{14,1}$ = 17,9 ccm Bromwasser. d) Bromwasserverbrauch mithin 149—17,9 = 131,1 ccm; nach a) = 131,1 $\times$ 0,01128 = 1,477 g Brom, die Hälfte also 0,7385 g Olefine. e) Spez. Gew. des Karburieröls 0,835. Gehalt mithin

$$\frac{0,7385 \cdot 100}{20 \cdot 0,835} = 4,43 \text{ Proz. Olefine.}$$

III. Gasanalyse.

A. Allgemeines über volumetrische Gasanalyse.[1])

Im allgemeinen werden die in größeren Mengen in Gasgemischen auftretenden Einzelbestandteile auf volumetrischem Wege, eine Reihe, meist nur in geringen Beträgen vorhandener anderer Gasbestandteile dagegen durch gewichtsanalytische und titrimetrische Methoden (s. unter III E) bestimmt.

Wir verdanken die wissenschaftliche Grundlage der volumetrischen Gasanalyse den klassischen Arbeiten von Rob. Bunsen („Gasometrische Methoden"), dessen Methoden von anderen ergänzt und namentlich durch Schaffung geeigneter Apparate für die Bedürfnisse der Technik brauchbar gemacht worden sind. Eine auswahlweise Darstellung der für den

---

[1]) Literatur: Bunsen, Gasometrische Methoden, II. Aufl., 1877. — Hempel, Gasanalytische Methoden, III. Aufl., 1900. — Cl. Winkler, Technische Gasanalyse, III. Aufl., 1901. — Drehschmidt, Art. Gasanalyse in Muspratts Chemie, IV. Aufl., 1891, 3. Bd.

Gasanstaltschemiker besonders geeigneten und bewährten Arbeitsmethoden aus dem Gebotenen scheint hier um so eher am Platze, als die bekanntesten Apparate nebst ihrer Hantierung bereits in dem Abschnitt „Technische Gasanalyse" (Bd. I, S. 213) gegeben worden sind, so daß unter Ergänzung des Fehlenden nötigenfalls nur auf jene zurückgegriffen zu werden braucht.

Für die Gastechnik kommt in Betracht die volumetrische Untersuchung der folgenden Gasarten mit ihrer ungefähren Zusammensetzung:

		H Proz.	CH_4 Proz.	CO Proz.	C_nH_m Proz.	CO_2 Proz.	O Proz.	N Proz.
1	Ölgas	8	52	14	25	—	—	1
2	Leuchtwassergas . .	37	13	33	9	4	0,4	4
3	Steinkohlengas . .	53	30	9	3,5	1,5	0,5	3
4	Wassergas (Blaugas)	50	0,5	40	—	4	—	6
5	Generatorgas . . .	10	0,5	27	—	7	—	55
6	Rauchgas	?	—	?	—	<21	<21	<79

Die vollständige Gasanalyse erweist sich in Sonderheit von Nutzen: 1. für die Bewertung des Gases nach Maßgabe seiner Einzelbestandteile; 2. für Berechnung des Heizwertes; 3. für Berechnung des Luftbedarfes bei der Verbrennung und 4. des Luftüberschusses der Verbrennungsprodukte; 5. für Berechnung der Verbrennungstemperatur (vergl. Journ. f. Gasbel. 1901, S. 46).

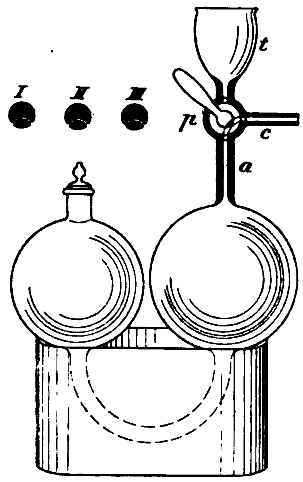
Es ist daran zu erinnern, daß die volumetrische Analyse von Gasgemischen in erster Linie beruht auf der sukzessiven Hinwegnahme der Einzelbestandteile durch geeignete Absorptionsmittel und Zurückmessen des hinterbleibenden Restes; auf solche Weise werden Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, meist auch Kohlenoxyd, manchmal auch Wasserstoff bestimmt. Wo das Absorptionsmittel fehlt, wie für Methan, meist auch zur Bestimmung von Wasserstoff, manchmal auch von Kohlenoxyd, werden erst diese Bestandteile zur Verbrennung gebracht, und schließt man auf ihr ursprüngliches Volumen aus der eingetretenen Kontraktion bezw. der Verbrennungskohlensäure. — Stickstoff wird stets als nicht reaktionsfähiger Rest in Rechnung gesetzt.

Das Messen der Gasvolumina erfolgt in geeigneten Büretten. Die Reaktionen werden entweder gleichfalls in der Bürette vorgenommen, wie bei der Bunteschen Apparatur; oder es dienen dazu besondere Pipetten, in welche das Gas aus dem Meßraum hinübergeführt wird, um nach der Behandlung mit dem Reagens wieder in die Bürette zurückgebracht zu werden.

B. Bestimmung der Gase durch Absorption.

Absorptionspipetten von der älteren Form (nach Hempel) für flüssige und feste Reagentien sind bereits Bd. I, S. 223 ff. beschrieben worden. Ihre Anwendung bedingt, wenn das Absorptionsmittel selbst die Sperrflüssigkeit bildet, durch den schädlichen Raum der Kapillare *c* einen kleinen Analysenfehler, der sich aber sehr vergrößern kann, wenn nur kleine Gasmengen in Arbeit genommen werden und sich die Operationen häufen. Verfasser vermeidet denselben mittels der Fig. 89 abgebildeten Pipette, die an Stelle der langen Zuleitungskapillaren nur einen kurzen kapillaren Hals *a* mit einem Hahngehäuse *p* trägt, von welchem sich seitlich der Rohrstutzen *c* und nach oben das Aufsatztrichterchen *t* fortsetzen. Der Hahnschlüssel hat eine Winkelbohrung von 90°, so daß man nach Belieben *c* mit der Pipette oder mit dem Aufsatztrichter in Verbindung setzen kann. Letzteres geschieht vor Beginn des Versuches, um den schädlichen Raum der Leitung zwischen Bürette und Pipette vom Aufsatztrichter aus mit Wasser füllen zu können, sowie umgekehrt, wenn man das Gas nach der Reaktion wieder in die Bürette zurückführt. Die Anwendung des Apparates soll geeigneten Orts noch ausführlicher erklärt werden. Es kommen 2 bezw. 3 derartige Pipetten in Frage: eine solche mit Laugenfüllung für Kohlensäureabsorption, eine andere mit rauchender Schwefelsäure oder Bromwasser für die gesamten schweren Kohlenwasserstoffe, und etwa noch eine dritte mit Nickellösung für Benzoldampf.

Fig. 89.



Die Montierung des Pipettenkörpers auf Rahmen aus Holz oder Metall hat den Nachteil, daß leicht Spannungen entstehen, welche die Zertrümmerung des Apparates, namentlich beim Schütteln, veranlassen können. Eine zwanglose und doch sehr zuverlässige Befestigung bietet die Einbettung des Glaskörpers in einer Blechwanne mittels Paraffingusses[1]).

Über Absorptionsmittel ist folgendes zu bemerken.

a) Kohlensäure. Absorption durch Ätzlauge (Kalilauge 1 : 2). Die Reaktion ist schon nach 1 Minute dauernder Berührung des Gases mit der Flüssigkeit beendigt; Schütteln nicht erforderlich.

b) Gesamte schwere Kohlenwasserstoffe (Äthylen und Benzol,

[1]) Die Pipetten werden angefertigt von Glasbläser H. Hörold, Magdeburg.

nebst Homologen, $C_n H_m$). Absorption durch **rauchende Schwefelsäure** (Nordhäuser Vitriolöl). Die Reaktion geht langsam vor sich; es ist 5 Minuten dauerndes Schütteln erforderlich. Der Absorptionsgasrest enthält Dämpfe von Schwefeldioxyd und von Pyroschwefelsäure, die durch Nachbehandlung mittels Ätzlauge entfernt werden müssen, da sonst bis 0,5 Proz. ausmachende Fehler entstehen. Das Mittel wirkt nur bei höchster Konzentration sicher; an der Luft soll die Säure Dämpfe ausstoßen, in der Kälte soll sie Pyroschwefelsäure krystallinisch ausscheiden. — Ein angenehmeres Absorptionsmittel ist **Bromwasser**, Wasser mit Brom bis zur Sättigung geschüttelt und abgehoben; besonders zum Gebrauch bei der Bunteschen Apparatur erforderlich. Bei Verwendung in Pipetten fügt man direkt etwas Brom hinzu, das bei gelegentlichem Schütteln die Füllung gesättigt erhält. Die Gasabsorption verlangt 5 Minuten langes Schütteln; es folgt eine Nachbehandlung des Gases mit Lauge zur Hinwegnahme der Bromdämpfe. Die Absorption ist vollständig (Journ. f. Gasbel. 1896, S. 804).

c) Dampfförmige schwere Kohlenwasserstoffe; Benzol etc. Zur gesonderten Absorption und volumetrischen Bestimmung von Benzoldampf empfehlen Hempel und Dennis (Journ. f. Gasbel. 1891, S. 414) konz. Alkohol in kleinen Mengen.

Der letztgenannte hat jedoch selbst in Gemeinschaft mit O'Neill später (Journ. americ. chem. Soc. 1903, 503) die Unzuverlässigkeit des Verfahrens nachgewiesen, und empfiehlt dagegen zur Benzolabsorption ammoniakalische Nickelnitratlösung (16 g Salz zu lösen in 180 ccm Wasser mit 2 ccm konz. Salpetersäure, dann Eingießen in 100 ccm Salmiakgeist 0,908). Die Absorption erfordert 3 Minuten dauerndes Schütteln. Nach derselben hat man noch die Ammoniakdämpfe mit Säure auszuwaschen. Die Ergebnisse sind befriedigend.

d) Gasförmige schwere Kohlenwasserstoffe; Äthylen und Homologe. Ein Vorschlag Berthelots (Compt. rend. 83, 1255), das Äthylen mittels Bromwassers und sodann das Benzol mittels rauchender Salpetersäure zu bestimmen, hat sich nach übereinstimmenden Urteilen von C. Winkler (Zsch. anal. Chem. **28**, 282), Drehschmidt (Post, chem. techn. Analyse, II. Aufl., 1, 108, 109) und Treadwell und Stokes (Ber. chem. Ges. **21**, 31) als verfehlt erwiesen.

Schon Drehschmidt machte in dem 1891 herausgegebenen III. Bd. von Muspratts Tech. Chemie, 4. Aufl. S. 1146 darauf aufmerksam, daß in Gasgemischen bei Abwesenheit von Kohlenoxyd das Äthylen nebst Homologen Wasserstoff unter Bildung von Äthan addiert, wenn man es damit über Palladiumschwamm leitet, der mit Wasserstoff gesättigt war (nach de Wilde, Ber. d. d. chem. Ges. 7, 353). Er hält jedoch auch das Benzol an der Wasserstoffaddition für beteiligt und will

zum aus der gesamten Volumabnahme und dem besonders zu bestimmenden Gesamtvolumen der schweren Kohlenwasserstoffe die Volumina der beiden Gruppen berechnen.

Unabhängig davon haben Harbeck und Lunge (Zsch. anorg. Chem., Bd. XVI, 1898, S. 27) die Wasserstoffaddition des Äthylens bestätigt, dabei aber im Gegensatz zu Drehschmidt nachgewiesen, daß Benzoldampf keinen Wasserstoff aufnimmt, was die Scheidung der beiden Gruppen noch vereinfachen würde. Leider knüpft sich auch dies, wie die genannten Autoren selbst nachgewiesen und näher erklärt haben, an die Abwesenheit von Kohlenoxyd, welcher Fall eben bei brennbaren Industriegase nicht vorkommt. Es sei daher nur auf die Originalschrift hingewiesen.

e) Kohlenoxyd. Absorption durch Kupferchlorür in ammoniakalischer oder salzsaurer Auflösung.

Zur Herstellung der sauren Lösung bringt man etwa 10 g käufliches Kupferchlorür, das stets Chlorid enthält, in einer Flasche mit $^1/_4$ l konzentrierter Salzsäure zusammen, stellt ein Stück Kupferdrahtnetz in die Flüssigkeit und überläßt diese unter Luftabschluß sich selbst so lange, bis sie farblos geworden ist. Die klar abgegossene Flüssigkeit, welche sich in Berührung mit der Luft alsbald wieder färbt, dient besonders zum Gebrauch bei der Bunteschen Methode; sie wird am besten in kleine Flaschen verteilt.

Die ammoniakalische Lösung gewinnt man aus der vorbeschriebenen durch Eingießen der klaren salzsauren Flüssigkeit in ein etwa $1^1/_2$ l Wasser enthaltendes Standglas, wodurch zunächst reines, weißes Chlorür abgeschieden wird, das man absitzen läßt. Nach etwa 24 Stunden gießt man das überstehende Wasser ab und fügt $^1/_4$ l Ammoniakflüssigkeit (0,91 spez. Gew.) hinzu, in welcher sich das Kupferchlorür auflöst.

Bei Aufbewahrung der Lösungen in Pipetten ist Luftzutritt fernzuhalten, was am einfachsten durch Wahl sog. Doppelpipetten sich ermöglichen läßt. (Bd. I, S. 228, Fig. 78.)

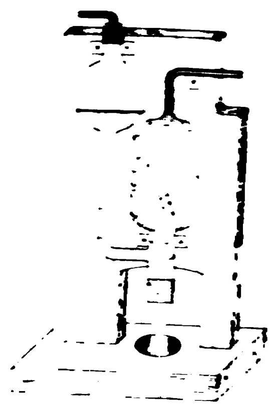
Die Absorption des Kohlenoxyds geht ziemlich träge vor sich; es ist mindestens 5 Minuten anhaltendes Schütteln erforderlich; die Dämpfe sind durch Nachwaschen zu beseitigen. Drehschmidt (Ber. chem. Ges. **20**, 2752; **21**, 2158) hat zuerst die Wahrnehmung gemacht, welche von anderen bestätigt wurde, daß beim Schütteln einer bereits Kohlenoxyd enthaltenden Kupferchlorürlösung mit anderen Gasen Kohlenoxyd wieder abgegeben wird; dementsprechend ist bei Anwendung solcher alten Lösungen die Absorption eine mangelhafte, ja man erhält unter Umständen nach der Behandlung mit Kupferchlorür eine Volumzunahme. Ammoniakalische Lösung ist in dieser Hinsicht der salzsauren vorzuziehen. Man gebrauche also bei Anwendung von Pipetten stets 2 Apparate,

[illegible] zur Absorption der Haupt-[illegible] der letzten Reste von Kohlen-[illegible] wo man stets frische [illegible] in der Bürette selbst [illegible] Absorption niemals genau; [illegible]

[illegible] Raken und Meerum [illegible] man ein Gasgemisch, aus [illegible] über Jodsäure, die [illegible] so wird dabei Kohlen-[illegible] bestimmt man durch nach-[illegible] — Die Reaktion verläuft [illegible] Versuchsfängen, und es bedarf [illegible] umständlicher Korrek-[illegible] Leuchtgasanalyse als zum [illegible] der Luft eignen, für welche [illegible] bestimmt war.

f) **Sauerstoff.** [illegible] alkalisches **Pyrogallol** (20 g [illegible] 1 : 2 unter Luftabschluß auf-[illegible] 5 Minuten langes Schütteln zu unterstützen. Die von einigen Analytikern be-[illegible] Kohlenoxydgasbildung aus der Lösung wurde von **Hempel** (Ber. chem. Ges. 18, 278) widerlegt. In Anwendung kommt die Flüssigkeit sowohl in der Pipette, als auch in der Meßbürette der **Bunte**schen Apparatur, wo sie das einzige Sauerstoffabsorptionsmittel bildet.

Fig. 90.



Phosphor ist das wirksamste und eleganteste Absorptionsmittel für Sauerstoff. Es wird in Gestalt dünner Stängelchen in der abgebildeten Pipette Fig. 90[1] untergebracht, deren zylindrischer Körper durch den unten angesetzten, mittels Stopfens verschließbaren Hals mit den Stängelchen vollgefüllt wird. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser. Die Reaktion vollzieht sich ohne jegliche Bewegung der Pipette bei mittlerer Temperatur innerhalb 3 Minuten sicher. Sie wird sichtbar durch das Auftreten dichter Phosphorsäurenebel, die im Dunkeln leuchten. Bei Temperaturen etwa unter 14° C. bedarf es geringer Erwärmung zur

[1] Nach des Verfassers Angabe gefertigt vom Glasbläser H. Hörold, Magdeburg.

Einleitung der Reaktion; es genügt hierzu meist, den Pipettenkörper von beiden Seiten her mit hohlen Händen kurze Zeit zu umfassen. Der Phosphorsäurenebel verschwindet allmählich: doch übt die Anwesenheit eines längere Zeit sich haltenden Nebelschleiers keinen Einfluß auf das Ergebnis der Ablesung; desgleichen ist auch die Tension des Phosphordampfes[1]) ohne Belang. Verhindert wird die Reaktion, außer durch niedrige Temperatur, durch die Anwesenheit selbst nur von Spuren gewisser Gase und Dämpfe, so namentlich durch schwere Kohlenwasserstoffe, Phosphorwasserstoff, Weingeist, Ammoniak. Die Sauerstoffbestimmung in Gasgemischen hat daher zunächst die Beseitigung der schweren Kohlenwasserstoffe zur Voraussetzung. — Bei sehr sauerstoffhaltigen Gasgemischen nimmt die Reaktion merkwürdiger Weise einen sehr trägen Anfang, um dann aber um so energischer und bedenklicher zu verlaufen. Die Phosphorpipette ist im Dunkeln aufzubewahren, um die Bildung der nicht wirksamen amorphen Modifikation des Phospors hintanzuhalten.

g) Wasserstoff. Absorption durch Palladiumschwarz (erhalten durch Reduktion von Palladiumchlorür mit Alkohol in alkalischer Lösung) nach Hempel (Gasanalytische Methoden, IV. Aufl., S. 162); vergl. Bd. I, S. 231. Das in einer Röhre auf 100° erhitzte Metallpulver verdichtet den Wasserstoff; doch wird die Reaktion verhindert durch Gegenwart von Kohlenoxyd, Benzol, Alkohol. Da die im Röhrchen eingeschlossene Luft mitverbrennt, so muß ihr Volumen ein für allemal festgestellt werden. Die Methode kommt zur Wasserstoffbestimmung kaum noch in Anwendung; es sei hier bloß auf dieselbe verwiesen. —

Die Reihenfolge der Anwendung von Absorptionsmitteln hat sich erstlich darnach zu richten, daß keines der Mittel dem andern vorgreift oder zu früh kommt. Aus Gasgemischen entfernt man daher z. B. erst die Kohlensäure mit Lauge, dann die schweren Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure oder Bromwasser, dann den Sauerstoff mittels alkalischen Pyrogallols, dann das Kohlenoxyd mittels Kupferchlorürlösung; schließlich etwa noch den Wasserstoff durch Palladiumschwarz.

C. Bestimmung der Gase durch Verbrennung.

Von den brennbaren Gasen ist Methan der Absorption völlig unzugänglich; es muß stets durch Verbrennung bestimmt werden. In den meisten Fällen geschieht auch die Bestimmung des Wasserstoffs, häufig auch diejenige des Kohlenoxyds durch Verbrennung. Die gewöhnliche Art der Verbrennung erfolgt, nach Zumischung von elementarem Sauer-

[1]) Über dessen Nachweis vergl.: Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 1899, S. 211.

stoff bezw. Luft, entweder durch Explosion oder durch langsame Verbrennung über erwärmten Platinmetallen, wobei der gasförmige Sauerstoff in Verbindung mit freiem oder an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff als tropfbarflüssiges Wasser verschwindet, während der Kohlenstoff in Kohlendioxyd übergeht.

1. Volumänderungen bei der Verbrennung, Verbrennungskohlensäure.

Das gesuchte Volumen der brennbaren Gase steht in gewisser Beziehung zu der eingetretenen Kontraktion (c), zur gebildeten Verbrennungskohlensäure (CO_2), die durch Absorption leicht bestimmbar ist, bezw. zu der Summe der Wasserstoffkontraktion plus Kohlensäure (Gesamtkontraktion C). Die volumetrischen Beziehungen sollen durch folgende Übersicht veranschaulicht werden; bei der bildlichen Darstellung der Volumveränderungen zeigen die punktiert eingefaßten Flächen die durch Kontraktion verschwundenen Volumina an, die schraffierten Flächen die gebildete Verbrennungskohlensäure.

	Verbrennungsformel	bildlich	Der Kontraktion c	entspricht	daher	1 Vol. CO_2 entspr.	Gesamtkontraktion ($c + CO_2$)	Nach der Gesamtkontraktion entspricht
Wasserstoff	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ 2 Vol. 1 Vol. 0 Vol. 3 Vol.	O_2 H_2 H_2 =	3 Vol.	2 Vol. H	$^2/_3$ c = H	—	3 Vol.	$^2/_3$ C = H
Kohlenoxyd	$2CO + O_2 = 2CO_2$ 2 Vol. 1 Vol. 2 Vol. 3 Vol.	O_2 CO CO = CO_2 CO_2	1 Vol.	2 Vol. CO	2 c = CO	1 Vol. CO	3 Vol.	$^2/_3$ C = C[illegible]
Methan	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ 1 Vol. 2 Vol. 1 Vol. 0 Vol. 3 Vol. 1 Vol.	O_2 O_2 CH_4 = CO_2	2 Vol.	1 Vol. CH_4	$^1/_2$ c = CH_4	1 Vol. CH_4	3 Vol.	$^1/_3$ C = C[illegible]

Es ist also das Volum von

H = $^2/_3$ c (bezw. $^2/_3$ C)
CO = CO_2, bezw. 2 c, bezw. $^2/_3$ C
CH_4 = CO_2, bezw. $^1/_2$ c, bezw. $^1/_3$ C.

Hat man bloß mit der Gegenwart von einem der brennbaren Gase in Gemischen zu rechnen, so bleibt für Kohlenoxyd und Methan die

Wahl, das Volumen aus der Kontraktion c, der Verbrennungskohlensäure oder aus der Gesamtkontraktion C abzuleiten. Wie leicht einzusehen, gibt die Beobachtung der letzteren die genaueren Resultate, schon wegen der größeren Raummengen, mit welchen gerechnet werden kann.

Für Gasgemische mit 2 oder den 3 brennbaren Gasen kompliziert sich die Berechnung entsprechend. Liegt Wasserstoff neben Kohlenoxyd vor, so ist zunächst zu erwägen, daß diese kohlenstoffhaltigen Gase bei der Verbrennung zu Kohlensäure ihr Volumen nicht ändern, indem auch hier direkt entspricht

$$1 \text{ Vol. } CO_2 = 1 \text{ Vol. } CO \quad \text{bezw.} \quad 1 \text{ Vol. } CO_2 = 1 \text{ Vol. } CH_4.$$

Außerdem bedingt aber die Verbrennung derselben durch den Sauerstoffverbrauch eine gewisse Kontraktion, welche von der Kontraktion c abzuziehen ist, um die auf Wasserstoff allein entfallende Kontraktion zu erhalten.

Wasserstoff neben Kohlenoxyd. Dem gefundenen Kohlenoxydgasvolumen (= dem der entstehenden CO_2) entspricht eine Kontraktion durch verschwundenen Sauerstoff gleich der Hälfte des Volums der CO_2. Diese ist also von der gefundenen Kontraktion c in Abzug zu bringen, um die Wasserstoffkontraktion zu erhalten. Es ist also das Volumen

$$CO = CO_2$$
$$\text{und } H = (c - \tfrac{1}{2} CO_2)\, \tfrac{2}{3}.$$

Beispiel (Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff):

Gasgemisch	= 21.1 ccm		
Zugefügte Luft	= 97,5 -		
zusammen	118,6 ccm		
Nach der Verbrennung	= 102,1 ccm;	Kontraktion c = 16,5 ccm;	H = 9,53 ccm.
Nach der CO_2-Absorption	= 97,7 -	Kohlensäure = 4,4 -	CO = 4,4 -

Faßt man jedoch, nach Absorption der Verbrennungskohlensäure, die Gesamtkontraktion C (= c + CO_2) ins Auge, so bleibt natürlich das Volum des CO gleich dem der CO_2.

Dagegen wird das Volum von

$$H = \tfrac{2}{3} C - CO_2 \text{ [1]}.$$

Angewendet auf unser Beispiel beträgt die

Kontraktion	= 16,5 ccm	
Kohlensäure	= 4,4 -	CO = 4,4 ccm
Gesamtkontraktion C	= 20,9 ccm	H = 9,53 -

[1]) Nach der ersten Gleichung ist

$$H = (c - \tfrac{1}{2} CO_2)\, \tfrac{2}{3};$$

nun ist $C = c + CO_2$,

also $c = C - CO_2$,

daher $H = (C - CO_2 - \tfrac{1}{2} CO_2)\, \tfrac{2}{3} = (C - \tfrac{3}{2} CO_2)\, \tfrac{2}{3} = \tfrac{2}{3} C - CO_2$.

Liegt nur **Wasserstoff neben Kohlenoxyd oder Methan** vor und kennt man das Getamtvolumen V dieser brennbaren Gase, so gestaltet sich die Berechnung nach Vorstehendem sehr einfach, indem der gefundenen Verbrennungskohlensäure ein gleiches Volumen Kohlenoxyd bezw. Methan entspricht, während der Wasserstoff die Differenz ausmacht:

$$CO \text{ oder } CH_4 = CO_2$$
$$H = V - CO_2.$$

Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan in Gemischen setzen zur Bestimmung der Einzelbestandteile die Kenntnis ihres Gesamtvolums V („brennbarer Bestandteil") voraus, was bei den technischen Gasgemischen in erster Linie zur Ermittelung des **Stickstoffgehaltes** als begleitenden Bestandteil führt. Die Bestimmung geht aus von dem bekannten Stickstoffgehalt N_1 der für die Verbrennung hinzugefügten Luft, nämlich Luftvolumen × 0,7905. Nach der Verbrennung, der Absorption der Kohlensäure und des überschüssigen Luftsauerstoffs hinterbleibt ein Stickstoffvolumen N_2, das mindestens ebenso groß ist wie N_1. Eine Differenz $N_2 - N_1$ zeigt den im angewandten Gasgemenge R vorhandenen Stickstoff N an, woraus sich ergibt das Volumen der brennbaren Gase

$$V = R - N.$$

Es ist dann, wie bereits gezeigt,

$$H = V - CO_2,$$

ferner ist $CO = \frac{1}{2} CO_2 + V - \frac{2}{3} c$

und $CH_4 = (CO_2 + c) \frac{2}{3} - V.$

Geht man wieder von der Gesamtkontraktion C aus, so kommt man durch Einsetzen des äquivalenten Wertes ($C - CO_2$) für c in obiger Formel zu der vereinfachten Fassung:

$$H = V - CO_2$$
$$CO = CO_2 + V - \frac{2}{3} C$$
$$CH_4 = \frac{2}{3} C - V.$$

(Vergl. das Rechnungsbeispiel mit näherer Ausführung unter D. d.)

Wenn man bezeichnet mit

Volum I = Gasrest (R) + Luft,
- II = Rest nach der Explosion,
- III = - - Absorption der Verbrennungs-CO_2,
- IV = - - - des überschüssigen O,

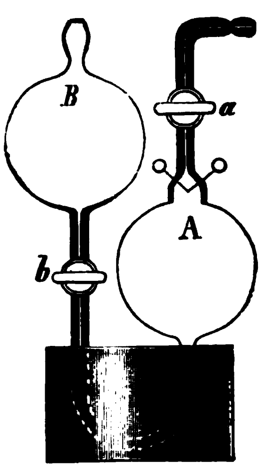
so ergibt sich hieraus

$$C = \text{Vol. I—III},$$
$$CO_2 = \text{- II—III},$$
$$N_2 = \text{- IV},$$
$$N = N_2 - N_1 \quad (N_1 = \text{Luft} \times 79{,}05),$$
$$V = R - N.$$

2. Methoden der Verbrennung.

a) Explosion. Die für die meisten Fälle einfachste, doch nicht immer anwendbare Art der Verbrennung besteht in der Explosion des brennbaren Gasgemisches mit elementarem oder Luft-Sauerstoff. Den Explosionsraum gibt entweder die Meßbürette selbst, welche zu diesem Zweck mit Platinelektroden versehen ist (Buntesche Apparatur), oder eine besondere Explosionspipette nach Art der bereits Bd. I, S. 232 beschriebenen. Bei dieser ist Wasser als Sperrflüssigkeit durchaus ungeeignet, wenn man die Verbrennungskohlensäure bestimmen muß (wie in den meisten Fällen), weil unter dem Explosionsdruck ein Teil der CO_2 verschluckt würde. Quecksilberfällung bringt mancherlei Unbequemlichkeiten und verteuert den Apparat um etwa 20 Mk. Die Explosionspipette mit Wasserfüllung des Verfassers (Fig. 91) vermeidet die CO_2-Absorption dadurch, daß man vor der Verbrennung die Wasserfüllung (mit $^1/_{10}$ Proz. Schwefelsäure) aus dem Explosionsraum *A* nach *B* fortsaugt, zu welchem Zweck 2 Hähne *a* und *b* vorgesehen sind. Die Pipette dient besonders zur Leuchtgasanalyse nach der Methode des Verfassers (siehe diese unter D. d), und unterscheidet sich noch durch erheblich geringeren Fassungsraum, der aber groß genug ist, um eine Bürettenfüllung Luft plus dem damit verbrennbaren Absorptionsgasrest bequem aufzunehmen. Durch Anordnung des Hahnes auch beim Gaseingang, an Stelle des sonst üblichen Schlauchverschlusses, wird der Apparat vor den für ihn gefährlichen Rückstößen bei der Explosion bewahrt, in welchem Sinne auch der kleinere Fassungsraum wirksam ist. — Durch eigenartige Stellung der Platinelektroden wird die störende Tropfenbildung zwischen den Spitzen vermieden[1]).

Fig. 91.



Zum bequemen Saugen an der Kugel *B* steckt man auf deren Tülle einen 20 cm langen Gasschlauch. Die Zündung erfolgt am bequemsten mittels eines Ruhmkorffschen Induktors kleinster Art (800 Windungen); als Stromquelle dient ein kleines Chromsäureelement.

Es empfiehlt sich, den Sauerstoff- bezw. Luftüberschuß nicht zu groß zu nehmen. Für die überschlägige Berechnung der voraussichtlich

---

[1]) Vergl. Chem.-Ztg. 1904, S. 686. — Verfertiger der Pipette ist H. Hörold, Glasbläser, Magdeburg.

notwendigen Mengen ist nach den S. 568 angegebenen Grundsätzen zu beachten, daß

1 Vol.	Wasserstoff	erfordert	$^1/_2$	Vol. Sauerstoff	bezw.	rund	2,5	Vol. Luft
1 -	Kohlenoxyd	-	$^1/_2$	-	-	-	2,5	- -
1 -	Methan	-	2	-	-	-	10,0	- -

Unterhalb gewisser Grenzen verbrennen jedoch kleine Mengen der Gase neben indifferentem Gas nicht. Unter Umständen läßt sich daher eine Explosion nur vermittelst elementaren Sauerstoffs bewirken, oder es muß sogar bei ungünstigen Verhältnissen durch Beimengung von Knallgas ein explosionsfähiges Gemisch erzeugt werden. Praktisch hat jedoch diese Komplizierung kaum noch eine Bedeutung, da man ihr durch einfachere Verfahren, die noch besprochen werden sollen, aus dem Wege gehen kann.

Andererseits steht nach Bunsen bei Vorhandensein des günstigsten Explosionsgemisches (geringster Sauerstoffüberschuß) zu befürchten, daß sich auch Stickstoff an der Verbrennung beteilige. Seine Beobachtungen nach dieser Richtung beziehen sich allerdings nur auf Knallgasgemische, doch schreibt er ganz allgemein vor, daß man auf 100 Vol. nicht brennbares Gemisch nicht mehr als 26 bis 64 Vol. brennbares Gas (einschließlich dem nötigen Sauerstoff) anwenden solle. Verfasser bringt bei Leuchtgasanalysen bis zu 22 ccm des Absorptionsgasrestes ($H + CH_4 + CO + N$) mit 110 ccm Luft zur Explosion, wonach auf 100 Vol. nicht brennbares Gas 52 Vol. brennbares Gas kommen, ohne daß sich abweichende Resultate gegenüber der Explosion mit kleineren Gasresten oder gegenüber anderen Methoden gezeigt hätten.

b) Explosionslose Verbrennung mittels Palladiums. Wasserstoff und Kohlenoxyd verbrennen leicht mit Luft an erwärmtem Palladium. Methan nimmt an der Verbrennung nicht teil, sofern die Temperatur auf mäßiger Höhe gehalten wird[1]). Die Methode eignet sich daher vorzüglich zur gesonderten Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenoxyd neben Methan (fraktionierte Verbrennung). Insbesondere kommt bei derselben zu statten, daß die Verbrennung auch nur kleiner Raummengen der Gase neben großen Mengen indifferenter Gase vor sich geht. Das als Kontaktsubstanz wirkende Palladium wird in Form von Draht oder Palladiumasbest in kapillaren Glasröhrchen untergebracht, welch letztere als Verbindungsglied zwischen Meßbürette und einer mit Wasser gefüllten Pipette bezw. einer zweiten Bürette eingeschaltet werden. Die Verbrennungsgemische werden über das erwärmte Palladium geleitet, die Kontraktion bezw. Verbrennungskohlensäure werden gemessen.

[1]) Vergl. insbesondere Brunck, Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 695.

Palladiumdraht, zuerst von Bunte (Journ. f. Gasbel. 1878, S. 263) vorgeschlagen, wird als etwa $1^1/_2$ cm langes, sehr dünnes Drahtfädchen einmal zusammengebogen und in die Verengerung einer in der Mitte ausgezogenen Röhre aus Kaliglas geschoben. Die weiteren Teile des Röhrchens werden zur Sicherung gegen etwaige Explosion mit Faserasbest leicht verstopft. Fig. 92 veranschaulicht die Anordnung in $^2/_3$ nat. Größe. Die Erwärmung des Palladiums erfolgt mittels einer Weingeist- oder ganz kleinen Gasflamme. Nach Richardt (Journ. Gasbel. 1904, S. 592) darf die Erhitzung nur soweit getrieben werden, daß die Flammenspitze durch das Natron des Glases gelb gefärbt erscheint. Unter dieser Voraussetzung findet die unerwünschte Methanverbrennung nicht statt. (Vergl. S. 586.)

Fig. 92.



Palladiumasbest, von Cl. Winkler (Technische Gasanalyse, S. 86) für die fraktionierte Verbrennung eingeführt, wird auf folgende Weise bereitet. Man reduziert aus 1 g Palladium gewonnenes Palladiumchlorür mittels einiger ccm kaltgesättigter Lösung von ameisensaurem Natron und so viel Soda, daß die Reaktion stark alkalisch wird. In der schwarz werdenden Mischung weicht man etwa 1 g feinsten, langfaserigen Asbest (Amianth) ein, der die ganze Flüssigkeit aufsaugen soll. Man läst die breiige Masse bei gelinder Wärme eintrocknen, wobei sich metallisches Palladium in höchst feiner Verteilung auf der Faser niederschlägt, das auch fest haftet, wenn man auf dem Wasserbad gründlich austrocknet. Der so gebildete Palladiumasbest wird auf dem Trichter mittels kochenden Wassers ausgewaschen und wieder gut getrocknet. Als Verbrennungskapillare dienen 5 bis 10 cm lange Röhrchen aus gewöhnlichem Glas mit etwa 1 mm innerer und 5 mm gesamter Weite. Nach der Mitte des Röhrchens wird ein zwirndicker, etwa 1 cm langer Faden aus Palladiumasbest geschoben, den man aus einigen Fasern mit Wasser auf einer Unterlage von glattem Löschpapier zusammengedreht hat. Die Kapillare wird dann auf dem Wasserbad ausgetrocknet. — Die Vereinigung des Sauerstoffs mit Wasserstoff bezw. Kohlenoxyd geht mit Hilfe des Palladiumasbests noch leichter vor sich als mittels Drahtes. Die Wärme eines Streichholzes genügt, um die Verbrennung einzuleiten. Wenn der Gasstrom die Röhre rasch genug durchfließt, so unterhält sich die Verbrennung von selbst und sie wird sichtbar durch Erglühen des der Bewegungsrichtung entgegenstehenden Endes vom Asbestfaden.

c) Explosionslose Verbrennung des Methans mittels Platins. Methan verbrennt an stark glühendem Platin ebenso vollständig wie Wasserstoff und Kohlenoxyd. Coquillion (Compt. rend. 1877, **84**, 458) hat hierauf eine Bestimmungsmethode für Grubengas in Schlagwettern

gegründet. Er läßt das Gasgemenge an einem durch den elektrischen Strom glühend gehaltenen Platindraht vorbeistreichen, der sich in einem Passiergefäß zwischen Meßbürette und CO_2-Absorptionsapparat befindet. Für die allgemeinere Anwendung in der Gasanalyse läßt Cl. Winkler (Zsch. analyt. Chemie **28**, 286 und Muspratts Chemie, IV. Aufl., Bd. III, S. 1072) die Verbrennung in einer Pipette für feste Reagentien (etwa nach Fig. 90 S. 566) sich vollziehen. Durch den unteren Hals der Pipette führen mittels doppelt durchbohrten Gummistopfens zwei kräftige Messingstäbe, mit Polklemmen am unteren Ende für die Zuführung des elektrischen Stromes. Die oberen, im Pipettenraum liegenden Enden sind durch einen Platindraht von 0,35 mm Stärke verbunden, der in 6 Windungen eine Spirale von 1,3 mm Weite bildet. Zur Stromlieferung dienen zwei kleine Grovesche Elemente, die den Platindraht zur hellen Rotglut zu bringen vermögen. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser. Die Verbrennung wird in der Weise bewerkstelligt, daß man schon bei Beginn des Überführens vom Gasluftgemisch aus der Bürette in den Verbrennungsraum den Strom schließt. Sobald die Platinspirale vom Wasser freigelegt wird, vollzieht sich die Reaktion ruhig und gefahrlos. — Ein Nachteil dieser Methode liegt in der Notwendigkeit der kostspieligen Grovebatterie, die jedoch in manchen Fällen durch andere starke Stromquellen ersetzt werden kann. Bei zu starkem Strom schmilzt die Platinspirale leicht ab; bei zu schwachem Strom ist die Verbrennung des Methans unvollständig. — Diese Mißstände vermeidet die

Platinkapillare von Drehschmidt (Ber. chem. Ges. **21**, 3245; Muspratt, IV. Aufl., Bd. III, S. 1073; eine schon früher von Orsat angegebene Platinkapillare hat in Deutschland keine Verbreitung gefunden), indem sie durch Wärmezufuhr mittels offener Flamme erhitzt wird. Die Röhre ist etwa 20 cm lang, 2 mm dick und 0,7 mm weit, ohne Naht. Die Enden tragen aufgelötete Schlauchtüllen aus Messing zur bequemen Verbindung mit den Apparaten. In das Rohr sind 3 bis 4 dünne Platindrähte eingeschoben, um Explosion durch Fortpflanzung von der erhitzten Strecke aus zu verhüten. Die gesamte Anordnung der Röhre mit Kühlvorrichtung nach Cl. Winkler ist durch Fig. 93 dargestellt. Vor seinem Gebrauch prüft man das Rohr auf Dichtigkeit, indem man es erst ausglüht, dann an einem Ende verschließt und durch das andere Ende Luft unter einem entsprechenden Druck (etwa 0,3 m Quecksilberhöhe) einpreßt. Taucht man das Rohr dann unter Wasser, so machen sich Un-

Fig. 93.



dichtheiten bemerkbar durch aufsteigende Luftbläschen. Die Erhitzung des Rohres zur Verbrennung von Gasgemischen erfolgt durch eine fächerförmig ausgebreitete Bunsenflamme, wodurch das Rohr auf helle Rotglut kommt. Die Verbrennung ist dann nach zweimaligem Hin- und Herleiten des Gasgemisches vollendet. Explosionen treten nicht ein, selbst wenn das Gemisch sich der Zusammensetzung des Knallgases nähert. Diffusion von Wasserstoff durch die Wandungen der glühenden Röhre konnte nicht beobachtet werden, entgegen der früher gehegten Befürchtung. —

Durch die vorstehend beschriebenen Methoden der Verbrennung hat man es an der Hand, das Gemenge der drei brennbaren Gase: Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan entweder

I. auf einmal zu verbrennen (durch Explosion oder mittels Platinkapillare) und aus den Daten V, C und CO_2 nach den S. 570 gegebenen Regeln die Einzelbestandteile zu bestimmen; oder

II. man verbrennt erst Wasserstoff und Kohlenoxyd über erwärmtem Palladium und bestimmt ihre Volumina aus den Verbrennungskonstanten, während man das hinterbleibende Methan für sich in der Platinkapillare verbrennt und seine Menge aus der Gesamtkontraktion berechnet; oder

III. man bestimmt wie vorhin aus einem Teil des Gemenges Wasserstoff und Kohlenoxyd durch die Verbrennung über Palladium, einen anderen Teil bringt man zur Explosion und mißt die Gesamtkontraktion. Es ist dann

$$CH_4 = (C - {}^3/_2\,H + {}^3/_2\,CO)\,{}^1/_3;$$

man kann auch

IV. das Kohlenoxyd erst durch Absorption mittels Kupferchlorürs entfernen und hat sich alsdann bloß noch mit der Bestimmung des Wasserstoffs neben Methan zu befassen, entweder durch Explosion oder durch fraktionierte Verbrennung.

d) Verbrennung mit Kupferoxyd. Eine von Jaeger (Journ. f. Gasbel. 1898, S. 764) angegebene, von den vorher beschriebenen gänzlich abweichende Methode zur volumetrischen Bestimmung von Wasserstoff neben Methan beruht auf der fraktionierten Verbrennung des Gasgemisches über Kupferoxyd bei verschieden hohen Temperaturen. Da der für die Verbrennung dienende Sauerstoff nicht gasförmig hinzugefügt wird, so sind die Beziehungen der Volumveränderungen äußerst einfache, indem bei der Wasserstoff-Verbrennung dieser direkt verschwindet und sein Volumen also gleich ist der Kontraktion, während die Methanverbrennung nur ein gleich großes Kohlensäurevolumen bildet, das einfach durch Absorption gemessen wird. Das Kupferoxyd befindet sich in einem Röhrchen von umstehend abgebildeter Gestalt (Fig. 94). Dasselbe ist in Jenaer schwerschmelzbarem Glase erblasen, nach einer Seite kapillar gehalten, nach der anderen von größerer Weite. Man läßt von

letzterer aus zur Füllung ein derbes Körnchen Kupferoxyd in die Röhre fallen, so daß es sich auf den kapillaren Ausgang legt, und stopft sodann ein Bäuschchen Faserasbest nach. Dann füllt man den ganzen bauchigen Teil des Röhrchens mit pulverisiertem, frisch ausgeglühten Kupferoxyd und verhindert schließlich dessen Herausfallen durch ein zweites Asbestbäuschchen. Das Röhrchen wird mittels Gummischläuchen einerseits mit der Meßbürette, andererseits mit einer Laugenpipette verbunden. Die Verbrennung des Wasserstoffs erfolgt durch Erhitzen bis 250°, welche Temperatur durch Beobachtung eines mit seiner Kugel direkt am Röhrchen anliegenden Thermometers innezuhalten ist. Nach Verbrennung des Wasserstoffs und Ablesung der Kontraktion wird das Thermometer beseitigt. Es folgt die Verbrennung des Methans durch erneute Erhitzung des Kupferoxyds bis zur Rotglut. Da die gebildete Verbrennungskohlensäure in der Laugenpipette verschluckt wird, so zeigt die Volumverminderung unmittelbar das Volumen des Methans an.

Fig. 94.



Eine Korrektur wird dadurch erforderlich, daß die in dem Röhrchen mit eingeschlossene Luft an der Verbrennung des Wasserstoffs teilnimmt, indem ihr Sauerstoffgehalt verschwindet. Dieser Einfluß auf die Kontraktion bei der Wasserstoffverbrennung muß ein für allemal bestimmt werden, so daß von der letzteren ein kleiner Wert, der beispielsweise 0,8 ccm beträgt, in Abzug gebracht werden kann.

Die Verbrennung über Kupferoxyd hat anderen Verfahren gegenüber den großen Vorzug, daß man den gesamten Absorptionsrest auf einmal in Arbeit nehmen kann, wodurch Beobachtungsfehler im Endresultat nicht so sehr in die Erscheinung treten, wie bei der Anwendung von nur Bruchteilen des Gasrestes. Einen Nachteil bringt sie durch die immerhin etwas schwierig verlaufende Verbrennlichkeit des Methans und die in Anwendung kommenden hohen Temperaturen, da man vor der Ablesung der Gasvolumina bis zur vollständigen Wiederabkühlung des Röhrchens warten muß. Näheres hierüber s. unter der Beschreibung des Ganges einer Gasanalyse nach Jaeger, folgender Abschnitt, D, b.

D. Gang der Untersuchung nach volumetrischen Methoden.

Man pflegt im Hinblick auf die Arbeitsweise „wissenschaftliche“ und „technische“ Gasanalyse zu unterscheiden. Unter ersterer hat man im allgemeinen das Hantieren der Gasvolumina über Quecksilber zu

verstehen bei Anwendung kleinster Flüssigkeitsmengen für die Absorption, um jede unerwünschte Absorption auch verhältnismäßig schwerer löslicher Gase in wäßrigen Flüssigkeiten zu vermeiden. Die wissenschaftliche Gasanalyse berücksichtigt für jedes abgelesene Gasvolumen die Druck- und Temperaturverhältnisse, unter welchen dasselbe gerade steht, und reduziert auf einheitliche Verhältnisse. Normalvolum heißt diejenige Raummenge, welche das trockene Gas bei 760 mm Quecksilberdruck und 0° C. einnimmt. Bezeichnet man das beobachtete Gasvolum mit V_1, die Temperatur mit t, den Barometerstand mit b und die der Temperatur entsprechende Wasserdampfspannung mit s, so ist nach dem „vereinigten Gay-Lussacschen und Boyleschen Gesetz" das Normalvolum

$$V = V_1 \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{(b - s)}{760}\text{ [1]}.$$

Die von Bunsen angegebenen Apparate zur wissenschaftlichen Gasanalyse werden in ihrer ursprünglichen Gestalt wohl kaum mehr in Anwendung genommen, nachdem von Anderen bequemer zu handhabende Apparaturen zusammengestellt worden sind, die allerdings konstruktiv die Einfachheit der ersteren vermissen lassen.

Im Gegensatz zur wissenschaftlichen arbeitet die technische Gasanalyse mit wäßriger Sperrflüssigkeit, ungeachtet der Absorption, welche dieselbe auf Gase ausübt. Es lösen sich nach Bunsen in 1 Vol. Wasser bei 15° C.: Stickstoff 0,015, Wasserstoff 0,019, Sauerstoff 0,030, Kohlensäure 1,032, Kohlenoxyd 0,025, Methan 0,039, Äthylen 0,162 Vol. Aus Gasgemischen löst die Flüssigkeit nur die dem Partialdruck der einzelnen Bestandteile entsprechenden Mengen, aus atmosphärischer Luft beispielsweise 0,018 Vol. Die durch die Absorption des Wassers bedingten Fehler sucht man zuweilen dadurch zu verringern, daß man die Sperrflüssigkeit mit Gasgemischen von ungefährer Zusammensetzung der zu untersuchenden Gase sättigt; desgleichen die Absorptionsflüssigkeiten in den Pipetten. — Ein weiteres Zugeständnis macht die technische Gasanalyse an die Druck- und Temperaturverhältnisse, welche nur so

[1] In vielen Fällen wird von einer Berücksichtigung der Dampfspannung s ganz abgesehen. Andererseits bezieht man zuweilen bei technischen Untersuchungen, wo es auf Bewertung eines Gases nach Liter oder Kubikmeter ankommt, nicht auf Normalvolum, sondern auf 15° C. (und 760 mm); in diesem Falle kann man um so eher von der Spannung s absehen, da die Gase doch nur in feuchtem Zustand vorkommen, und es lautet dann die Umrechnungsformel:

$$V = V_1 \frac{288 \cdot b}{(273 + t)\, 760}.$$

Selbstverständlich kann man sich auch der im Anhange zu Bd. I abgedruckten Gasreduktions-Tabellen VI und VII bedienen.

weit beachtet werden, als sie während der Dauer des Versuches keinen erheblichen Schwankungen unterliegen sollen. Hinsichtlich des Atmosphärendruckes sind keine nennenswerten Verschiebungen innerhalb dieser Zeit zu erwarten. Ein Steigen (oder Fallen) des Barometers um 1 mm verändert eine Raummenge von 100 ccm Gas auf

$$100 \frac{761}{760} = 100{,}1 \text{ ccm.}$$

Rascher ändert sich die Tagestemperatur oder diejenige des Versuchsraumes. Eine Verschiebung um 1° C. verändert das Volumen 100 auf

$$100 \frac{274}{273} = 100{,}3 \text{ ccm.}$$

Es ist daher von größter Wichtigkeit, bei nach technischen Methoden ausgeführten Gasanalysen die Temperatur des Arbeitsraumes möglichst gleichförmig zu halten. Einer Lage des Raumes nach Norden ist daher der Vorzug zu geben. Wird Heizung desselben erforderlich, so erhält man eine nur wenig schwankende Temperatur am leichtesten mittels eines Füllofens oder noch besser mittels Dampfheizung. Durch ein aufgehängtes Maximal- und Minimalthermometer fixiert man den Temperaturzustand bei Beginn des Versuches. Die durch Temperaturwechsel entstehenden Fehler können durch Beschleunigung der Analyse wesentlich verringert werden. Wo nur immer angängig, wird man daher denjenigen Arbeitsweisen den Vorzug geben, welche am raschesten zum Ziele führen; da dies selbstverständlich überhaupt wünschenswert erscheint, soll bei den nachfolgenden Beschreibungen des vollständigen Ganges von Gasuntersuchungen hierauf besonders Rücksicht genommen werden.

Kompensation des Drucks und der Temperatur. Eine Art Übergang von der wissenschaftlichen zu der technischen Gasanalyse bilden diejenigen Arbeitsweisen, welche zwar Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwenden, von einer besonderen Korrektur der Druck- und Temperaturverhältnisse jedoch entweder ganz absehen, oder durch Zuhilfenahme eines Kompensators umgehen. Ein solcher besteht im wesentlichen aus einem blasenförmigen oder zylindrischen Glaskörper mit Luftfüllung, der mittels einer Kapillare mit dem Meßraum in Verbindung steht, ohne daß jedoch die Gase zu einander gelangen können. was durch einen Flüssigkeitsfaden in der Kapillare verhindert wird. Änderungen im Luftdruck und der Temperatur beeinflussen in gleicher Weise das im Kompensator und im Meßraum eingeschlossene Gasvolumen, und Korrekturen in dieser Beziehung werden durch die Gleichstellung des Druckes in beiden Röhren vermieden. — Ein neuer Fehler entsteht aber dadurch, daß die in der Verbindungsröhre zum Kompensator stehende kleine Gasmenge an den Reaktionen sich nicht beteiligt.

Von diesem Kompensator hat zuerst Pettersson (Zsch. analyt. Chemie **25**, 467) für seinen Apparat zur Luftuntersuchung (Bd. I, S. 916) Anwendung gemacht. Hempel hat ihn mit seiner Apparatur zur Gasanalyse verbunden, welche Zusammenstellung noch von Drehschmidt (Ber. chem. Ges. **21**, 3243) vervollkommnet worden ist. Die von letzterem gegebene Form soll in ihrer Anwendung zur vollständigen Gasanalyse weiter unten eingehend beschrieben werden.

a) Gang der Untersuchung mittels der Buntebürette. Die Buntesche Bürette, welche Absorptionsraum und Meßraum vereinigt, ist in ihrer älteren Gestalt und in der Anwendung zur Rauchgasanalyse bereits Band I, S. 218ff. beschrieben worden. Es erübrigt, ihre vorteilhafte Anwendung zur Untersuchung von komplizierteren Gasgemischen zu zeigen. Die neueren, von Joh. Greiner, München, gelieferten Formen der Bürette (Fig. 95 u. 96) sind durchaus zylindrisch, ohne Ausbauchung wie bei den älteren Apparaten. Die Graduierung reicht oben mit der Marke 100 bis zur Hahnkapillare, deren Raum selbst bei den Ablesungen nicht zählt, da er mit Wasser gefüllt ist. Unterhalb der Marke 0 setzt sich die $^1/_5$ ccm-Teilung noch um etwa 10 ccm fort. Eines gläsernen Schutzmantels, den ältere Abbildungen zeigen, bedarf es beim Arbeiten im temperierten Laboratorium nicht. Hahn *a* besitzt eine durch den Schwanz des Kükens führende sowie eine Querbohrung; die beim Arbeiten in Frage kommenden Kükenstellungen sind durch Fig. 97 veranschaulicht, und werden dieselben im folgenden Text durch die vereinfachten Bilder ⌋ | und ⌉, welche den Kükenstellungen in leicht verständlicher Weise entsprechen, bezeichnet werden. Der untere Hahn *b* ist einfach durchbohrt. Da bei der Buntebürette teilweise mit erheblichem Unterdruck gearbeitet werden muß, so ist durch Einfetten bewirkter dichter Schluß der Hähne eine Hauptbedingung. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser, das man durch Hindurchleiten von Gas gesättigt hat. Es muß beim Versuch genau die Temperatur des Arbeitsraumes haben.

Bei Entnahme von Gasproben ist in verschiedener Weise zu verfahren, je nachdem diese unter Druck oder Verdünnung stehen. Im letzteren Falle, wo es sich z. B. um Probenahme der Feuergase aus einem Retortenofen handelt, verbindet man das Schwanzende des Hahns *a* mittels Gummischlauchs mit dem in den Ofen eingelegten Entnahmerohr *R* (Fig. 98) und saugt von unten (Hahn *b*) mit Hilfe einer Kautschukpumpe *g* in 40 bis 50 Hüben Gas durch die Bürette, aus welcher dann die Luft als verdrängt angesehen werden kann.

Steht das zu untersuchende Gas unter Druck, wie in der Leuchtgasleitung, so füllt man besser zu seiner Entnahme erst die Bürette einschließlich der Hahnbohrungen von Reservoir *E* aus mit Wasser, s.

Fig. 95.

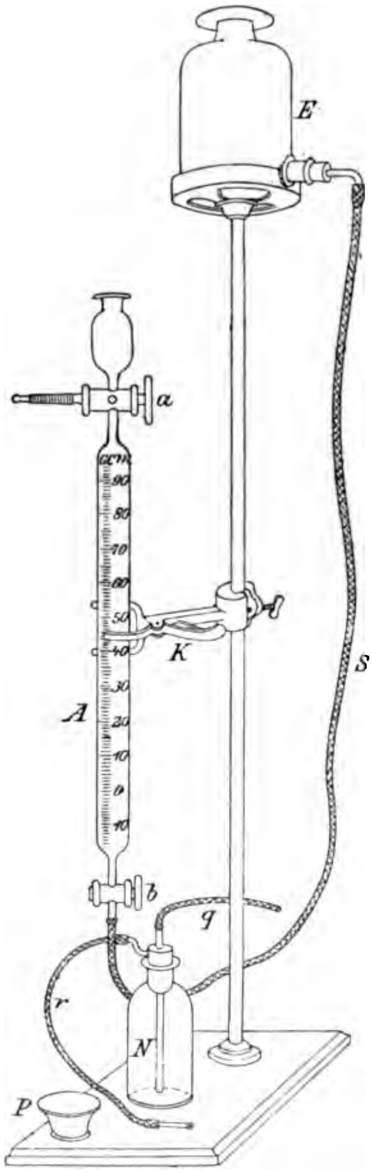


Fig. 96.

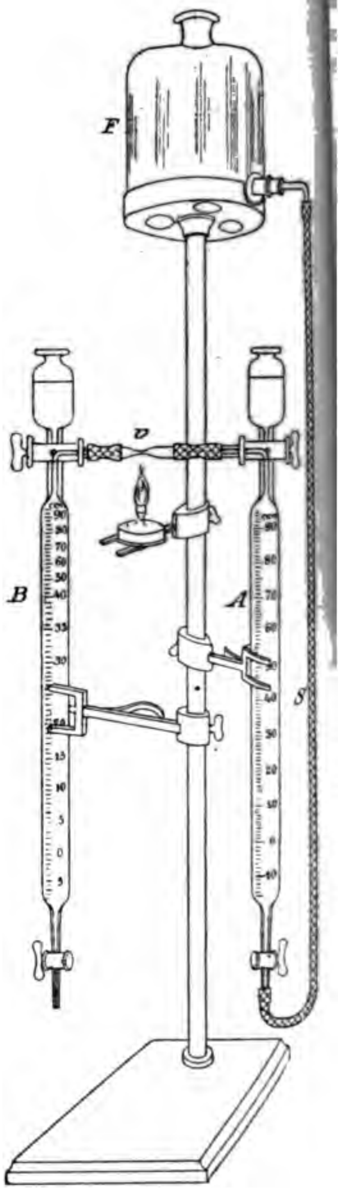


Fig. 95, löst den Schlauch *S* ab und schließt ihn mittels Glasstöpsels, verbindet den Kükenschwanz mittels eines Kautschukschlauchs mit der Gasquelle und läßt die Wasserfüllung aus der Bürette durch Hahn *b* ablaufen. Sobald sich der Bürettenraum mit Gas bis etwa 1 ccm unterhalb der Marke 0 gefüllt hat, wird erst Hahn *b* geschlossen, dann Hahn *a* in Stellung ⌋ zurückgedreht und sein Schwanzende durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit Glasstöpsel verschlossen. — Die Bürette wird in den Halter eingeklemmt und ruht nun einige Zeit bis zum Temperaturausgleich, der nach 1 bis 2 Minuten erfolgt sein dürfte[1]). Bei den nun folgenden Operationen darf die Bürette unter keinen Umständen anders als etwa mit zwei Fingern an den kapillaren Hälsen angefaßt werden.

Fig. 97.

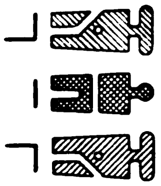
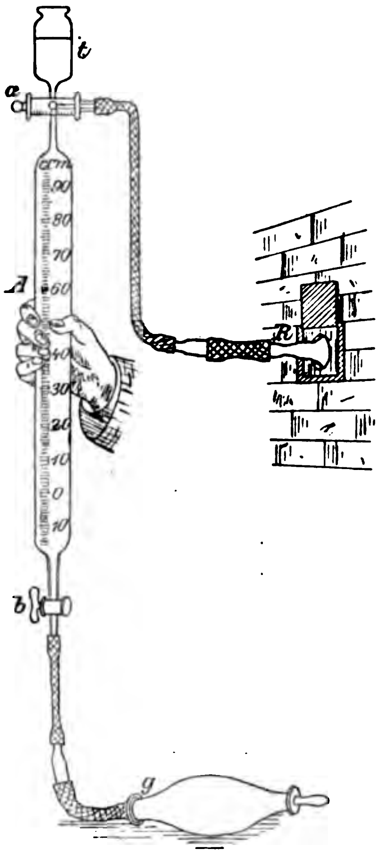


Fig. 98.



Es folgt die **Abmessung** der Gasprobe auf 100 oder nahezu 100 ccm, indem man den Gasinhalt zunächst unter Druck setzt. Zu dem Ende zieht man den Stöpselverschluß von dem Schlauch *S*, faßt letzteren, mit nach oben gerichteter Mündung, zwischen Daumen und Zeigefinger, lüftet etwas, so daß die Luft aus dem Schlauchende getrieben und dieses mit überstehendem Wasser gefüllt wird. In diesem Zustande schiebt man das Schlauchende über die untere Bürettenspitze und öffnet Hahn *b*, bis die Flüssigkeit etwa einen Teilstrich (0,2 ccm) unterhalb der Marke 0 angelangt ist. Der Aufsatztrichter ist bis zur Marke mit Wasser gefüllt zu halten. Wird sein Inhalt mit dem Bürettenraum durch eine Vierteldrehung des Hahns *a* (Stellung |) in Verbindung gesetzt, so entweicht von dem unter kleinem Druck stehenden Gas

[1]) Ich würde lieber 5—10 Minuten warten. G. L.

soviel durch die Flüssigkeitsfüllung des Trichters, bis sich die Drucke im Meßraum gegen den Gesamtdruck der Atmosphäre plus den Druck der Flüssigkeitssäule im Trichter die Wage halten. Weitere Gasentweichung kann wegen der kapillaren Gestaltung des Bürettenhalses nicht stattfinden. Hahn *a* wird wieder zugedreht (Stellung ⊥), nach 1 Minute Wartens wird abgelesen. Da es mit der Buntebürette nicht so leicht gelingt, genau 100 ccm Gas zur Abmessung zu bringen, so verzichtet man von vornherein darauf, legt aber selbstverständlich den späteren Berechnungen das tatsächlich abgelesene Volumen (z. B. 99,9 oder 100,2) zu Grunde.

Zum Einbringen eines Absorptionsmittels in die Bürette saugt man die Sperrflüssigkeit aus derselben fort, was mittels der Nutschflasche *N* nach einiger Übung leicht gelingt, indem man den Schlauch *g* auf die Bürettenspitze schiebt und an dem Mundstück von Schlauch *r* saugt. Man hält während des Saugens den Hahn *b* fest, um sofort schließen zu können, wenn nur noch verschwindende Mengen Wasser in der unteren Kapillare stehen. Nach Entfernung der Saugflasche läßt man das Absorptionsmittel aus einem untergehaltenen Schälchen oder Porzellantiegel *P* in die Bürette hochsteigen.

Angenommen, es handle sich um die Analyse von Leuchtgas. Die Bestimmung der Einzelbestandteile erfolgt in der Reihenfolge:

1. Kohlensäure
2. schwere Kohlenwasserstoffe
3. Sauerstoff
4. Kohlenoxyd
5. Wasserstoff
6. Methan
7. Stickstoff (Rest).

Zur Kohlensäurebestimmung genügt 1 ccm Natronlauge. Nach Verschluß des Hahns *b* nimmt man die Bürette vom Stativ, faßt sie mit der rechten Hand zwischen Daumen und Zeigefinger am Hals unterhalb des oberen Hahns, mit der linken am Hals oberhalb des unteren Hahns und läßt die Lauge die Innenwandungen des Apparates entlang laufen, so daß diese überall benetzt werden. Die Absorption geht fast augenblicklich vor sich. Man läßt die Lauge in der wieder festgeklammerten Bürette etwas zusammenlaufen, gießt in den Aufsatztrichter wieder Wasser und läßt davon zunächst etwa 1 ccm durch geringes Öffnen des Hahns *a* (Stellung |) über die Innenwandung nachfließen, um das Absorptionsmittel zusammenzuspülen. Mittels der Nutschflasche wird dasselbe jetzt von unten abgesogen. Ein nochmaliges Nachwaschen von oben mit 1 bis 2 ccm Wasser ist erforderlich im Hinblick auf die nächstfolgende Absorption mit Brom. Zur Ablesung des Absorptionsgasrestes läßt man aus dem Reservoir *E* mittels Schlauches *s* mit der bereits angegebenen Vorsicht wieder Wasser von unten in die Bürette steigen, bis nichts mehr nachdringt, und schließt Hahn *b*. Da

Gasvolumen im Bürettenraum steht jetzt unter Druck. Nach Ablösung des Schlauches öffnet man den Hahn *b* wieder und läßt von dem Sperrwasser aus der Bürette so viel auslaufen, bis der äußere Atmosphärendruck der hängenden Flüssigkeitssäule das Gleichgewicht hält. Das Gasvolumen steht nun unter Minusdruck. Bringt man daher den oberen Bürettenhahn in Stellung |, so fließt etwas Wasser aus dem Aufsatztrichter nach, und man hat nur dafür Sorge zu tragen, in letzterem den Flüssigkeitsspiegel bis zur Marke herzustellen, um das Gas in der Bürette unter dem nämlichen Druckverhältnis zu haben, wie bei der Abmessung des zu analysierenden Gasvolumens. Nach Schließung des Hahns (Stellung _|) wartet man noch eine Minute, bis das Wasser von den Bürettenwandungen abgelaufen ist, und liest den Stand ab. Der Unterschied gegen die erste Ablesung bezeichnet das gesuchte Kohlensäurevolumen. — Bei allen folgenden Messungen der Gasvolumina hat man die nämliche Reihenfolge der Hantierungen zu befolgen, wie soeben beschrieben.

Die schweren Kohlenwasserstoffe können nur mittels Bromwassers bestimmt werden. Man saugt auf die nun bekannte Weise erst wieder die Sperrflüssigkeit ab und läßt sodann das Absorptionsmittel aus einem Schälchen in die Bürette hochsteigen. Es sind etwa 10 ccm des Bromwassers anzuwenden. Man faßt die Bürette mit beiden Händen auf die vorbeschriebene Art und schüttelt nun den Inhalt von einer Seite zur andern heftig hin und her durch wiegende Bewegung, die nach jeder Seite noch durch einen raschen Ruck zu beschleunigen ist. Nach 5 Minuten fortgesetzten heftigen Schüttelns befestigt man die Bürette wieder am Stativ, saugt das Absorptionsmittel von unten ab und läßt dafür etwa $^1/_2$ ccm Natronlauge aufsteigen, die man zur Beseitigung der Bromdämpfe über die Bürettenwandungen verteilt. Diese verschwinden alsbald; man spült die Lauge wieder mit zweimal je 1 ccm Wasser aus dem Aufsatztrichter zusammen und nutscht die unten vereinigte Flüssigkeit ab. Sodann läßt man die Sperrflüssigkeit eintreten und verfährt im übrigen zur Ablesung des Gasrestes genau nach der für die Kohlensäurebestimmung beschriebenen Weise.

Den Sauerstoff bestimmt man mittels alkalischer Pyrogallol-Auflösung, die man nach Abnutschen des Sperrwassers in einer Menge von etwa 10 ccm von unten in die Bürette bringt. Es ist 5 Minuten dauerndes Schütteln erforderlich, um die Reaktion zu Ende zu führen. Sodann entfernt man wieder die Absorptionsflüssigkeit mittels der Nutschflasche, spült vom Aufsatztrichter zweimal mit je 1 ccm Wasser nach, nutscht wieder ab und bringt den Gasrest wie bei den vorhergegangenen Operationen zur Ablesung. Es handelt sich bei Leuchtgas gegen die vorletzte Ablesung um Differerenzen von wenigen Zehntel Kubikzentimeter, weshalb hier sehr genaues Arbeiten erforderlich ist.

Zur Absorption des Kohlenoxyds, welche jetzt folgt, dient die salzsaure Kupferchlorür-Auflösung (S. 565). Man bringt sie nach Abnutschen der Sperrflüssigkeit in größerer Menge, 10 bis 15 ccm, in die Bürette. Das Schütteln erfolgt 5 Minuten lang in genau der nämlichen Art, wie bei der Bromabsorption. Man bringt die Bürette wieder an das Stativ und entfernt das Absorptionsmittel, welches erst die Hauptmenge des Kohlenoxyds fortgenommen hat, durch Abnutschen bis auf einen kleinen Rest. Da sich der Gasrest schon bedeutend vermindert hat, so versäume man nicht, in der Nutschflasche erst eine größere Luftverdünnung hervorzubringen, bevor man den unteren Bürettenhahn öffnet. Auch achte man von jetzt ab besonders auf festen Hahnschluß, der sich dadurch leicht sichern läßt, daß man bei jeder Drehung des Kükens mit der einen Hand den Hahnmantel an der verjüngten Seite mit drei Fingern der anderen Hand festhält. — Zur Absorption der letzten Anteile von Kohlenoxyd wird mit einer neuen Menge Kupferchlorürlösung wieder 5 Minuten lang geschüttelt. Die Entfernung durch Abnutschen hat dann möglichst vollkommen zu geschehen, so daß nur in der Kapillare über dem unteren Bürettenhahn noch etwas Flüssigkeit stehen bleibt. Zur Ausspülung läßt man aus dem Aufsatztrichter zweimal hintereinander je etwa 1 ccm konzentrierte Salzsäure laufen, nutscht die Spülflüssigkeit von unten ab und spült nach mit zweimal je 1 ccm Wasser, welches man gleichfalls von unten entfernt. Nachdem man so jede Spur von Kupfersalz entfernt hat, bringt man noch 1 ccm Natronlauge in die Bürette zur Beseitigung der Salzsäuredämpfe, spült die Lauge wieder mit kleinen Anteilen von Wasser zusammen und nutscht sie ab. Jetzt erst läßt man die Sperrflüssigkeit eintreten und bringt den Gasrest in bekannter Weise zur Ablesung.

Der Wasserstoff wird durch fraktionierte Verbrennung (vergl. S. 572) des Absorptionsgasrestes bestimmt, der aus Wasserstoff, Methan und Stickstoff besteht. Ein Teil desselben wird mittels der Sperrflüssigkeit aus der Bürette getrieben, um der zur Verbrennung nötigen Luft Raum zu schaffen; man bewahrt ihn einstweilen in der nachfolgend zu beschreibenden Explosionsbürette auf. In der Absorptionsbürette werden etwa 40 ccm Gasrest zurückgehalten, deren Volumen man in der erörterten Weise genau feststellt. Da in dem Gasrest etwa 50 Proz. (entsprechend 20 ccm) Wasserstoff zu erwarten sind, so benötigt man zu seiner Verbrennung nach S. 572 mindestens 50 ccm Luft. Man gibt diese im Überschuß zu dem Gasrest, indem man einfach erst den unteren Bürettenhahn öffnet, so daß Sperrwasser ablaufen kann, dann durch den oberen Hahn Kommunikation des Gases mit der Luft herstellt (Stellung ⅂), wodurch diese in die Bürette eindringt. Ist das Wasser etwa bis zur Marke Null abgeflossen, hat man also 60 ccm

Luft zu dem Gasrest gebracht, so dreht man erst den oberen Bürettenhahn zu (Stellung ⌋), sodann den unteren Hahn. Da das Gasgemisch unter Minusdruck steht, so kann man, nach Füllung des Aufsatztrichters, aus letzterem bei entsprechender Hahnstellung (|) direkt Wasser in die Bürette laufen lassen, bis sich der Druck hergestellt hat, unter dem alle Volumina verglichen werden. Man liest genau ab, um die zugesetzte Luftmenge zu erfahren.

Das bei der Wasserstoffverbrennung nötig werdende Hin- und Herleiten des Gasgemisches erfordert die Zuhilfenahme einer Pipette oder einer zweiten Buntebürette *B*, welche mit der Arbeitsbürette *A* durch das Palladiumverbrennungsröhrchen *v* in der Fig. 96 S. 580 gezeigten Weise verbunden wird. Die Schwanzbohrungen der Büretten sind vor der Verbindung durch Hinausblasen des Wassers in den Aufsatztrichter (Stellung ⌋) mit Luft zu füllen und sodann vorübergehend in eine Zwischenstellung > zu bringen, damit nicht wieder Wasser nachfließt. Bei der Hilfsbürette kann dem Hahn sofort die Stellung ⌉ gegeben werden. Sodann wird die Verbrennungskapillare *v* (S. 573) mittels enganschließender kurzer Gummischlauchstücke als Verbindungsglied eingeschaltet, wobei man darauf zu achten hat, daß die Hahnküken nicht aus ihrem Lager geschoben werden. Die in der Verbindung herrschende Pressung beseitigt man durch kurzes Lüften des Hahns der Arbeitsbürette nach dem Aufsatztrichter; es wird sich aus diesem eine Luftblase entfernen. Nun gibt man beiden Hähnen die Stellung ⌈ (bezw. ⌉) und beginnt sofort mit Erwärmung der Verbrennungsröhre, wozu sich eine kleine Spiritusflamme recht gut eignet. Durch die Ausdehnung der eingeschlossenen Luft wird der im Hals der Hifsbürette ruhende Wasserfaden in letztere zurückgetrieben. Wenn die Verbrennungskapillare an der das Palladium bergenden Verjüngung warm geworden ist (Näheres darüber S. 573 und 586), öffnet man erst den unteren Hahn der Arbeitsbürette bei angeschlossenem Schlauch *S*, dann den unteren Hahn der Hilfsbürette, aus welcher das Sperrwasser abfließt, während das Gasgemisch aus der Arbeitsbürette nachdringt. Sobald letztere bis an den oberen Hahn mit Wasser gefüllt ist, schließt man rasch den unteren Hahn und dann auch denjenigen der Hilfsbürette. Um das Gasgemisch wieder zurückzuführen, schiebt man den Schlauch *S* auf die Ausflußspitze der Hilfsbürette und setzt ihren Inhalt unter Druck, während man aus der anderen Bürette das Sperrwasser ablaufen läßt. Das Spiel des Hin- und Herleitens wiederholt man zweimal, um sicher zu sein, daß aller Wasserstoff verbrennt. (Beim erstmaligen Hindurchleiten glüht Palladiumasbest an dem gegen den Gasstrom gerichteten Ende). Wenn zum Schluß die Hilfsbürette bis eben an den oberen Hahn wieder mit Sperrwasser gefüllt ist, so schließt man die beiden

unteren Hähne, verlöscht die Flamme und läßt abkühlen, bis der ganze Apparat die anfängliche Temperatur angenommen hat. Dies wird der Fall sein, wenn aus dem oberen Bürettenhahn bei Stellung | kein Wasser mehr aus dem Aufsatztrichter in den Meßraum dringt. Man kann bis zum vollständigen Temperaturausgleich auf 5 bis 7 Minuten rechnen. Die Ablesung des Gasvolumens erfolgt dann in der üblichen Weise; die Verminderung gegen das abgemessene Gas-Luftgemisch bezeichnet die Kontraktion c.

Bei der fraktionierten Verbrennung über Palladiumdraht kommt es mitunter vor, daß kleine Anteile Methan mitverbrannt werden. Zu deren Bestimmung mißt man die gebildete Verbrennungskohlensäure, genau so, wie bei der ersten Kohlensäurebestimmung. Einige Schwierigkeit verursacht hier indessen das Abnutschen einer so großen Menge von Sperrflüssigkeit wegen der entstehenden erheblichen Gasverdünnung, und hierfür ist eine gewisse Übung notwendig. Auch muß auf dichten Schluß der Hähne besonders geachtet werden. Die gefundene geringe Kohlensäuremenge ist als Methan zu der Hauptmenge des noch zu bestimmenden Methans hinzuzufügen; da derselben außerdem eine Kontraktion von 2 Vol. CO_2 entspricht, so ist diese von der Kontraktion c abzuziehen, um die Wasserstoffkontraktion zu erhalten.

Richardt (Journ. Gasbel. 1904, 594) zeigt, daß bis 450° unter der katalytischen Wirkung des Palladiumdrahtes Methan nicht angegriffen wird (wie schon Haber gezeigt hatte). Über 450°, unter sichtbarer Rotglut, verbrennen bei längerer Berührungszeit schon merkliche Mengen von Methan, aber bei kurzer Berührungszeit selbst nicht bei 600 bis 650°. In beiden Fällen verbrennt der Wasserstoff vollständig, ohne bei vorsichtigem Überleiten die Verbrennung des Methans zu beeinflussen. Äthan verhält sich ähnlich wie Methan. (Äthylen beginnt schon bei 300° zu verbrennen, vollständig aber verbrennt es erst bei Temperaturen, bei denen Methan und Äthan schon angegriffen werden.) Will man den Wasserstoff allein verbrennen, so erhitzt man mittels eines Kleinbrenners die Palladiumdrahtkapillare, bis die Flamme eben anfängt, die Kalium- oder Natriumfärbung zu zeigen (d. i. 550 bis 600°) und leitet das Gasgemisch einmal oder allenfalls zweimal schnell hindurch. Der Draht soll dabei nicht erglühen.

Methan wird indirekt bestimmt durch Explosion eines anderen Teils des Absorptionsgasrestes, den man vorher schon in die Explosionsbürette gebracht hatte. Diese letztere unterscheidet sich von den gewöhnlichen Büretten nur durch zwei in das oberste Ende der graduierten Meßröhre eingeschmolzene Platinelektroden. (Über die elektrische Zündung vergl. S. 571.) Der Aufsatztrichter wird bis zur Marke mit Wasser gefüllt, der obere Hahn in Stellung | gebracht, dann durch An-

chließen des Schlauches *S* und Öffnen des unteren Hahnes so viel les Gasrestes durch den Aufsatztrichter abgeblasen, daß nur 8 bis öchstens 10 ccm in der Meßröhre verbleiben, die genau abgelesen und otiert werden. Zu ihrer Verbrennung sind (5 ccm Wasserstoff und 4 ccm Methan vorausgesetzt) nach S. 572 etwa 55 ccm Luft erforderlich. Um lie Explosion in Rücksicht auf die Bürette zu mäßigen, gibt man etwa 100 ccm Luft hinzu. Nach Öffnen des unteren Hahns, dann des oberen n Stellung ┌, wird jetzt die Luft durch das unten abfließende Sperrwasser in die Bürette eingesogen. Ist etwa die Marke — 10 (d. i. 10 ccm unter Null) erreicht, so schließt man erst oben, dann unten, läßt aus lem Aufsatztrichter noch so viel Wasser in den Bürettenraum fließen, bis der dort herrschende Minusdruck ausgeglichen ist, und schließt dann wieder diesen Hahn. Der neue Stand gegen den vorigen gibt das beigemengte Luftvolumen an. Bei der nun zu bewirkenden Explosion pflanzt sich die Feuererscheinung mit dem Auge verfolgbar von oben nach unten fort. — Man entfernt jetzt die Verbrennungskohlensäure genau nach der für Kohlensäurebestimmung zuvor gegebenen Regel und mißt den Gasrest, dessen Unterschied gegen das vorher bestimmte Volumen des Gasluftgemisches die Gesamtkontraktion C ausmacht. Diese ist zusammengesetzt aus der Methankontraktion und der bei der vorangehenden Operation bestimmten Wasserstoffkontraktion. Die Differenz der beiden gibt also die Gesamtkontraktion C für Methan an, und es ist dann, wie S. 568 gezeigt, $CH_4 = \frac{1}{3}$ C.

Will man auf alle Fälle sicher sein, ein Explosionsgemisch mit hinreichender Sauerstoffmenge in Händen gehabt zu haben, so schickt man den Explosionsgasrest noch in eine Phosphorpipette, in welcher die Bildung weißer Nebel auf Sauerstoffüberschuß hinweist. — Nach einem vom Verfasser (Journ. Gasbel. 1897, S. 384) angegebenen einfacheren Verfahren, das die Phosphorpipette entbehrlich macht, erbringt man diesen Nachweis durch Abnutschen des Sperrwassers und Einführung von etwa 5 ccm Kalilauge von unten, während man von oben durch den Aufsatztrichter eine Lösung von etwa 0,2 g Pyrogallol in 2 bis 3 ccm Wasser durch vorsichtiges Öffnen des Hahns in die Bürette fließen läßt. Das Gemenge von Lauge und Pyrogallollösung innerhalb der Bürette bleibt fast farblos, sofern kein Sauerstoff zugegen ist. Enthält der Verbrennungsrest aber nur Spuren davon, so nimmt die Flüssigkeit alsbald eine tiefbraune Farbe an. —

Man hat nun alle zur Analyse nötigen Daten, und es sei an der land des Beispiels einer Leuchtgasuntersuchung das Ergebnis zur nschauung gebracht. Für die Ausrechnung von Wasserstoff und Methan ıt man erst die gefundene Wasserstoffkontraktion sowie die Kontrakon C von der Explosion auf den gesamten Absorptionsgasrest zu be-

ziehen. Aus der Differenz der beiden Werte ergibt sich die vom Methan bedingte Kontraktion.

I. Absorption. Ablesungen:		Rechnungsdaten:	ccm	Prozentisch:
Stand bei Beginn	0,1	Angewandt	99,9	
Nach Absorpt. m. Lauge	1,3			Kohlensäure =
- - - Brom	4,9			Schwere Kohlenw. =
- - - Pyrogallol	5,3			Sauerstoff =
- - - Kupferchlorür	13,2			Kohlenoxyd =
Absorptionsgasrest	86,8;	auf 100 Gas =	86,9	

II. Frakt. Verbrennung.			ccm	Im ganzen Gasrest
Stand bei Beginn	60,2	Angew. Gasrest =	39,8	$\left(\text{Faktor } \frac{86,9}{39,8}\right)$:
Nach Zufügen von Luft	— 0,3	Hinzugemischte Luft =	60,5	
Nach der Verbrennung	36,6	Kontraktion =	36,3	Kontraktion =
Nach Absorption mit Lauge	36,8	Verbrennungskohlensäure =	0,2	Kohlensäure =
				hieraus: Methan =

Wasserstoffkontraktion = 81,3 — 2 × 0,45 = 80,4 | Wasserstoff = $80,4 \times {}^2/_3$ =

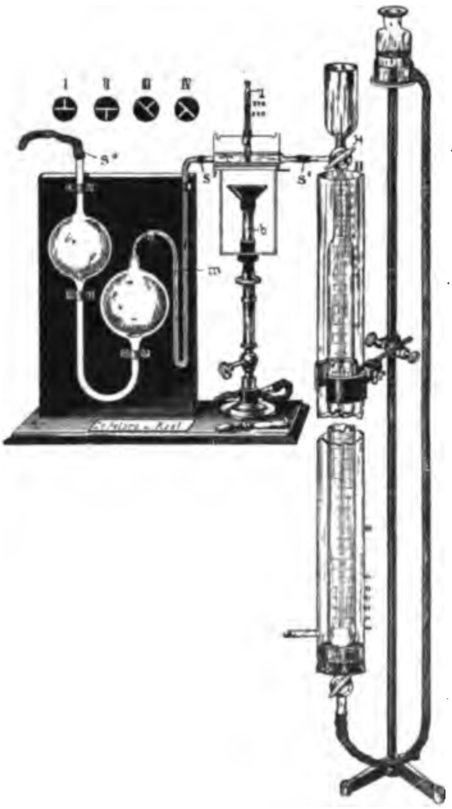
III. Explosion.			ccm	Im ganzen Gasrest
Stand bei Beginn	90,3	Angew. Gasrest =	9,7	$\left(\text{Faktor } \frac{86,9}{9,7}\right)$:
Nach Zufügen von Luft	— 1,1	Hinzugemischte Luft =	90,4	
Nach Explos. u. Abs. m. Lauge	17,7	Kontraktion C =	18,8	Gesamtkontraktion C = 16…
		hieraus Methan =		$(168,6 — 80,4)\, {}^1/_3$ =
		dazu aus der fraktionierten Verbrennung =		
				Methan, zus. =
IV. Rest gegen 100,		angenommen als		Stickstoff =

b) Die Jägersche Methode (Journ. Gasbel. 1898, S. 264 und Zsch. angew. Chem. 1899, S. 173) beruht, wie schon S. 575 angedeutet wurde, im wesentlichen auf der Bestimmung von Kohlensäure, schweren Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd auf dem Wege der Absorption, sodann von Wasserstoff und Methan durch fraktionierte Verbrennung über Kupferoxyd bei verschiedenen Temperaturen; also ohne Beimischung von Verbrennungsluft, wodurch der Vorteil erreicht wird, den gesamten Absorptionsgasrest in Arbeit nehmen zu können. Die Apparatur wird durch die Fig. 99 veranschaulicht. Zur Messung des Gases dient die Bunte-Bürette, welche indessen für den vorliegenden Zweck dahin abgeändert ist, daß sich der obere Teil der Meßröhre verengert, um hier genauere Ablesung zu gestatten; und ferner, daß die seitliche Ableitung am oberen Hahn nicht in der Längsrichtung des zur Schlauchtülle verlängerten Kükens erfolgt, sondern seitlich durch einen an den Hahnmantel ange-

schmolzenen Rohrstutzen. Die Bürette wird von einem Glasmantel umgeben, in welchen zur rascheren Abkühlung nach der fraktionierten Verbrennung Wasser eingegossen wird.

Abmessung des Gases, Absorption der Kohlensäure, der schweren Kohlenwasserstoffe und des Kohlenoxyds kann entweder nach der von Bunte angegebenen und S. 579 ff. beschriebenen Art bewerkstelligt werden, oder mit Hilfe von Absorptionspipetten (vergl. S. 563).

Fig. 99.



Zur Vorbereitung der fraktionierten Verbrennung bringt man das mit Kupferoxyd beschickte Röhrchen, welches S. 576 beschrieben und abgebildet ist, mittels kurzer Gummischlauchstücke s_1—s_2 und Drahtligaturen einerseits in Verbindung mit einer Hempelschen Laugenpipette, andererseits mit dem Rohrstutzen an der Bunte-Bürette. Unterhalb des Verbrennungsröhrchens findet der Bunsenbrenner *b* Aufstellung, der mit besonderem Regulierungshahn und Aufsatz zur Gestaltung einer fächerförmigen Flamme versehen ist. Ein an dem Brenner befestigter Rahmen aus Eisenblech trägt eine Art Dach, durch welches ein kurzes, bis 270° C. geteiltes Thermometer gesteckt ist, dessen Kugel sich dicht an die Seite des Verbrennungsröhrchens legt. Vor Beginn des Versuchs erfüllt die Sperrflüssigkeit (Lauge) die Pipette bis zur Marke *m* der Zuleitungskapillare; man stellt diesen Stand her durch Blasen in den Schlauch s_3, bei Stellung I des oberen Bürettenhahns. Durch eine Vierteldrehung (Stellung III) wird sodann der Hahn geschlossen. Man beginnt jetzt mit der Erwärmung des Verbrennungsröhrchens, die langsam bis auf 250° C. gesteigert und auf dieser Höhe ohne allzu große Schwankungen erhalten wird. Sobald man diesen Zustand erreicht hat,

wird der obere Bürettenhahn aufgedreht (Stellung II) und dann der untere bei hochgestellter Niveauflasche. Bei der sich langsam vollziehenden Überführung des Gases aus der Bürette nach der Pipette und wieder zurück verbrennt der Wasserstoff vollkommen. Man läßt abkühlen, bringt die Sperrflüssigkeit in der Pipette wieder genau bis zur Marke m und mißt den Gasrest, wie bei der Bunte-Bürette üblich. Die Volumverminderung entspricht dem Wasserstoffgehalt des Gases. — Es ist aber noch eine Korrektur zu berücksichtigen, dadurch bedingt, daß der vor dem Versuch im Verbrennungsröhrchen eingeschlossene Luftsauerstoff mit dem Wasserstoff verbrannt ist, was das Volumen des letzteren um diesen Betrag zu hoch erscheinen läßt. Durch einen blinden Vorversuch mit reinem Wasserstoff, den man in die Bürette füllt, kann man diesen Korrektionswert ein für allemal feststellen. Er beträgt beiläufig 0,5 ccm, um welches Volumen also die gefundene Wasserstoffkontraktion zu verringern ist. (Für die den Schluß bildende Stickstoffbestimmung ist der Korrektionswert nochmals in Rechnung zu ziehen.)

Für die nun folgende Methanverbrennung sind weitere Änderungen an der Apparatur nicht vorzunehmen, als daß man das Dach mit Thermometer über der Verbrennungsröhre abhebt. Man erhitzt die Röhre bei stärkerer Flamme auf helle Rotglut und leitet den Gasrest wiederholt über das Kupferoxyd, bis keine Volumverminderung mehr stattfindet. Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wird in der Laugenpipette zurückgehalten, es entspricht also die Volumverminderung direkt (ohne Korrektur) dem Methangehalt des Gases. Selbstverständlich kann die Ablesung erst erfolgen, wenn die durch die Nähe der starken Flamme erwärmten Apparatenteile sich wieder vollständig auf Zimmertemperatur abgekühlt haben. Unter Benutzung des Kühlmantels, in den man Wasser von Zimmertemperatur eingießt, kann die Wartezeit wesentlich abgekürzt werden.

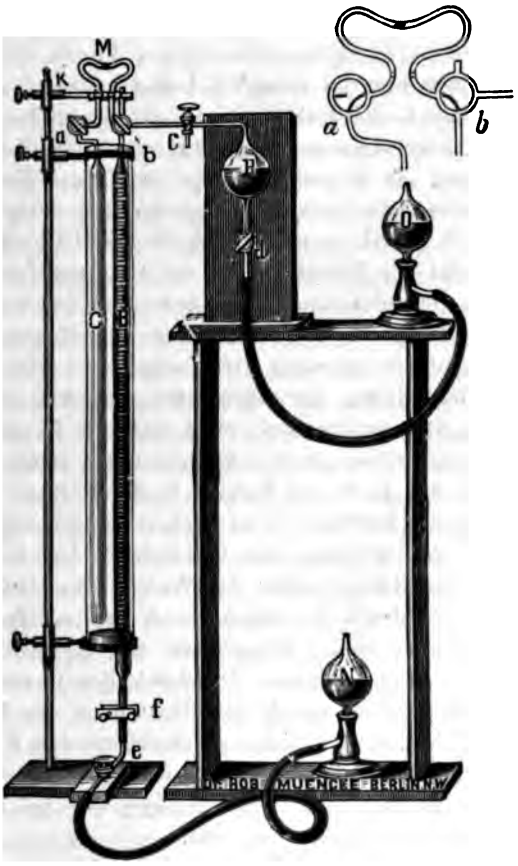
Der unverbrennliche Gasrückstand, vermehrt um das Volumen des vor dem Versuch in der Kupferoxydröhre eingeschlossenen und mitverbrannten Sauerstoffs (Korrektionswert), bezeichnet den Stickstoffgehalt des Gases.

Nach den in der Originalabhandlung angeführten Beleganalysen sind die nach der Jägerschen Methode erhaltenen Ergebnisse genau. Leider läßt dieselbe in Bezug auf rasche Ausführung zu wünschen übrig, da die Methanverbrennung sehr trägen Verlauf nimmt.

c) Methode von Drehschmidt (Ber. chem. Ges. **21**, 3243; Journ. Gasbel. 1889, 3; Muspratts Chemie IV. Aufl., III. Bd., 1090). Bei dieser dient als Sperrflüssigkeit Quecksilber; Druck- und Temperaturschwankungen werden durch Zuhilfenahme der S. 578 erwähnten Pettersonschen Kompensationsvorrichtung ausgeglichen.

Den Apparat selbst, Fig. 100, beschreibt sein Urheber (Muspratt, in folgender Weise: Der oben an der Bürette *B* befindliche Hahn *b* e aus der Nebenfigur ersichtliche Bohrung und ermöglicht Verbin- von *B* mit den beiden seitlichen kapillaren Ansatzröhrchen, von die eine aufwärts gebogene zu dem Differentialmanometer *M* führt,

Fig. 100.



nd die andere durch einen übergeschobenen Kautschukschlauch mit Pipette verbunden werden kann. Außerdem kann *M* durch Hahn dem senkrechten Ansatzrohr des letzteren und so mit der äußeren n Verbindung gesetzt werden.

Das Kompensationsrohr *C* ist oben mit dem Schwanzhahn *a* ver- welcher eine aus der Figur ersichtliche eigentümliche Bohrung Je nach der Stellung dieses Hahnes kommunizieren *C* und *M* mit-

einander oder mit der äußeren Luft, oder sie sind beide abgeschlossen. Ein Manometer *M* mit einem gefärbten Flüssigkeitstropfen aus mäßig verdünnter Schwefelsäure oder hochsiedendem Petroleum sitzt dicht auf den beiden seitlichen, aufwärts gebogenen Ansatzröhren der Hähne *a* und *b*, durch Kautschukschläuche gasdicht damit verbunden. *C*, *B* und *M* werden durch die Klemme *K* gehalten. An die Bürette schließt sich unten ein Kautschukstück mit dem Niederschraubhahn *f* und ein einfacher Durchgangshahn *e* an. Von letzterem führt ein dickwandiger Kautschukschlauch zu der mit Quecksilber gefüllten Niveaukugel *N*. In dem mit Wasser gefüllten Umhüllungsrohre von *B* und *C* befindet sich noch ein Rührer, bestehend aus einem Kupferdraht mit passend ausgeschnittenem Blech, mit welchem vor jeder Messung umgerührt wird, um Temperaturdifferenzen auszugleichen. In *B* und *C* bringt man einen Tropfen Wasser, damit die eingeschlossenen Gase mit Feuchtigkeit gesättigt sind.

Die Bürette *B* ist mit einer 600 mm langen Millimeterteilung versehen, und man setzt den Büretteninhalt von *b* bis zum letzten Teilstrich gleich dem Raum 100, der nun mit Quecksilber erst so auskalibriert werden muß (nach Muspratt, l. c.), daß man den Raumwert für jeden Teilstrich in eine Tabelle eintragen kann, welche für alle späteren Messungen zur Grundlage dient. Zu diesen und allen ferneren Ablesungen empfiehlt sich das Ablesemikroskop von Schmidt & Haensch in Berlin.

Behufs Abmessung von genau 100 Raumteilen saugt man das Gas bis ein Stück über das Ende der Teilung in die Bürette und verbindet dann durch Drehen des Hahnes *b* dessen oberes und rechtes Ansatzrohr. Durch Heben von *N* läßt man das Quecksilber bis nahe zum Teilstrich 600 steigen, schließt *e*, rührt das Wasser des Umhüllungsrohres um und hebt den Überdruck des Gases durch kurzes Öffnen von *b* auf. Durch Zusammenpressen von *f* bringt man das Quecksilber genau bis zum Teilstrich 600. Den geringen Überdruck des Gases behebt man wieder durch kurzes Öffnen von *b* und dreht dann den Hahn so, daß *B* mit *M* kommuniziert. Ein gleiches geschieht mit dem Kompensationsrohr *C*, welches vorher mit der äußeren Luft verbunden war. Der etwa 5 mm lange Index in *M* nimmt nun eine gewisse, bei allen späteren Messungen wieder herzustellende Lage ein.

Zur Ausführung von Absorptionen wird das Gas in Pipetten übergeführt, welche etwas von den Hempelschen abweichen. Die Pipettenkugel *P* hat eine horizontale Ausgangskapillare mit dem kapillaren Dreiweghahn *c* und geht unten in ein weites Glasrohr mit einfachem Durchgangshahn *d* über, welcher durch einen Kautschukschlauch mit der Niveaukugel *O* verbunden ist. Die Pipette ist mit Quecksilber gefüllt. Man kann in dieselbe durch Senken von *O* leicht und schnell eine bestimmte Menge Reagens durch das Schwanzstück von *c* einführen und auch

wieder durch Heben von *O* herausbringen. Nur bei der für rauchende Schwefelsäure bestimmten, damit ganz angefüllten Pipette ist *O* mit *P* fest durch ein Glasrohr verbunden.

Man verbindet die Bürette mit einer Pipette durch ein kurzes Stück Gummischlauch derartig, daß die beiden Enden der Ansatzrohre von *b* und *c* sich dicht berühren, wobei man Hahn *c* so stellt, daß die bis zu diesem gefüllte, einige Kubikzentimeter Reagens enthaltende Pipettenkugel abgesperrt ist. Behufs Überführung des Gases schließt man zuerst (durch Drehung von *a*) *C* von *M* und von der äußeren Luft ab, öffnet dann erst die Bürette nach der Pipette zu und läßt durch Heben von *N* das Quecksilber gerade bis zum Hahn *b* steigen, wozu man nach Schließung von *e* die Schraubenklemme *f* benutzt. Wird das betreffende Gas nur langsam absorbiert, so schließt man die Pipette durch Hahn *c* ab, löst die Gummiverbindung, schüttelt kräftig um und verbindet dann wieder mit der Bürette. Wenn beim Zurückführen des Gasrestes nach der Bürette das Reagens bis fast zum Kapillarrohre der Pipette gestiegen ist, so schließt man Hahn *d* so weit, daß das Steigen nur noch langsam erfolgen kann, und dreht ganz zu, wenn die Flüssigkeit bis *c* gelangt ist. Man hebt nun die Niveaukugel *N* so hoch, daß ihr Quecksilberspiegel mit dem der Bürette in gleicher Höhe liegt, und schließt Hahn *e*. Stellt man jetzt die Verbindung zwischen *B* und *M* her, so verschiebt sich der Index von *M* etwas; mittels der Schraubenklemme *f* macht man diese Bewegung rückgängig und setzt hierauf auch *M* und *C* in Verbindung. Infolge hiervon und des Umrührens des Wassers im Umhüllungsrohre bewegt sich meistens der Index von neuem. Man bringt ihn durch Benutzung von *f* in seine ursprüngliche Lage und liest dann ab.

Verbrennungen von Gasen werden mittels der S. 574 beschriebenen Platinkapillare ausgeführt. Man saugt zu dem Gasrest in der Bürette oder einem Teil desselben soviel reinen Sauerstoff oder Luft, daß Sauerstoff überschüssig ist. Aus Kontraktion und Verbrennungskohlensäure berechnet sich nach S. 569 Wasserstoff und Methan.

d) Vom Verfasser angewandte Methode (Journ. Gasbel. 1899, S. 209). Apparate: 1 Bürette mit Stativ und Niveauflasche (Fig. 101), 2 bezw. 3 Absorptionspipetten nach Fig. 89 S. 563, 1 Phosphorpipette nach Fig. 90 S. 566, 1 Explosionspipette nach Fig. 91 S. 571, Tauchelement und Induktor (vergl. S. 571)[1]. Durch die beschriebenen Pipetten werden die schädlichen Räume und dadurch bedingten Analysenfehler durch die sonst gebräuchlichen Apparate vermieden. — Wie an anderer Stelle (S. 565) bereits erörtert worden, haften der Bestimmung des Kohlenoxyds durch

---

[1]) Die gesamte Apparatur ist erhältlich vom Glasbläser H. Hörold, Magdeburg.

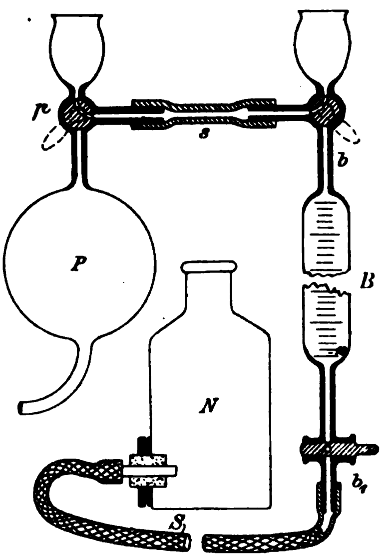
Absorption gewisse Mängel an, die sich auch dadurch nicht ganz beheben lassen, daß man wiederholt frisches Reagens in Anwendung nimmt: es entsteht dann noch ein neuer, wenn auch kleiner Fehler, indem unerwünschte Absorption des Gasrestes stattfindet. Außerdem wird die Bestimmung durch die wiederholte Behandlung ziemlich umständlich. Zu Weiterungen führt auch die fraktionierte Verbrennung des Wasserstoffs und Methans, und es liegt auf der Hand, daß durch die gehäuften Ablesungen und Verschleppung der Analyse das Resultat der letzteren an Genauigkeit verlieren muß. Mit der Anwendung eines Kompensators ist nach des Verf. Ansicht nicht viel gewonnen (vergl. S. 578). Wenn man endlich den Stickstoff als Differenz sämtlicher direkt bestimmbarer Gase gegen 100 nimmt, so ist es klar, daß diese Differenz alle Analysenfehler einverleibt enthält, und es erklären sich hieraus die oft sehr schwankenden und unwahrscheinlichen Werte für Stickstoff in Leuchtgasanalysen. — Einfacher und auch genauer gestaltet sich nach des Verfassers Erfahrung die Analyse, wenn man nur die Kohlensäure, schweren Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff, etwa auch Benzoldampf auf dem Wege der Absorption bestimmt, die drei brennbaren Gase Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan aber durch Explosion. Mißt man dann die gebildete Verbrennungskohlensäure (CO_2), die gesamte Kontraktion (C) und, nach Hinwegnahme des Sauerstoffüberschusses mit Phosphor, den übrig gebliebenen Stickstoff N_2, so lassen sich nach den S. 570 gegebenen Regeln die brennbaren Bestandteile, wie auch der Stickstoffgehalt des Gases leicht berechnen. Durch Verwendung einer Explosionspipette lassen sich größere Mengen von Absorptionsgasrest verbrennen, als z. B. bei Anwendung der Bunteschen Explosionsbürette möglich ist. Endlich ergeben sich aus der Anwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit gegenüber dem Quecksilber nicht zu verkennende Annehmlichkeiten. — Durch die angedeuteten, beim nachbeschriebenen Verfahren beobachteten Maßnahmen wird eine volle Leuchtgasanalyse auf die Zeit von $^3/_4$ Stunden abgekürzt, und es können die Ergebnisse Anspruch auf weitgehendste Genauigkeit erheben.

Als Meßraum dient die Bürette *B* mit einem Hahn *b* nebst Trichteraufsatz, genau wie bei der S. 563 beschriebenen und umseitig, Fig. 101, angedeuteten Pipette *P*. Der Bürettenhals unterhalb *b* ist kapillar, wie bei der Bunte-Bürette; die Teilung genau wie bei dieser, insbesondere liegt die Marke 100 am unteren Ende der Hahnkapillare. Unten hat die Bürette einen Hahn *b*, und sie steht durch Gummischlauch *S* mit einer 300 ccm fassenden Ausgleichflasche *N* dauernd in Verbindung. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser mit $^1/_2$ Proz. Schwefelsäure, um jeder unerwünschten Kohlensäureabsorption vorzubeugen sowie um die Ammoniakdämpfe bei der Benzolabsorption zu verschlucken. Vor dem erstmaligen

Gebrauch ist das Sperrwasser mit Gas zu sättigen. — Das Schlauchstückchen *s* sitzt dauernd an der Gaszuleitungsröhre der Bürette.

Die Probenahme des Gases erfolgt, indem man die Bürette *B* durch Hochstellen des Niveaugefäßes bei geöffneten Hähnen b_1 und *b* (letzterer in Stellung ⌉) erst vollständig mit Wasser füllt, die Gasleitung an den Schlauch *s* anschließt und dann bei tiefgestellter Niveauflasche Gas bis kurz unterhalb der Nullmarke ansaugt. Dann dreht man den oberen Bürettenhahn zu (▷), desgleichen den unteren, und stellt die Niveauflasche wieder hoch.

Fig. 101.



Abmessung von 100 ccm. Durch vorsichtiges Öffnen des unteren Hahnes läßt man die Sperrflüssigkeit bis zur wahren Nullmarke[1]) emporsteigen und entläßt den Überschuß des Gases durch kurzes Lüften des oberen Bürettenhahnes. Zur Kontrolle bringt man die Flüssigkeitsspiegel in der Bürette und dem Behälter *N* auf gleiches Niveau, öffnet vorübergehend den unteren Bürettenhahn und liest dann den Stand ab. Zur Vermeidung der Parallaxe bedient man sich zweckmäßig der Meniskusblende von Göckel (Bd. I, S. 59).

Kohlensäure. Man verbindet die Laugenpipette (vergl. Fig. 89 S. 563), die bis an das Küken gefüllt zu denken ist, mit der Bürette in der gezeichneten Weise. Die Hähne beider Apparate haben die Stellung └ bezw. ┘, so daß die Aufsatztrichter derselben miteinander kommunizieren. Gießt man also in den einen etwas Wasser, so ver-

[1]) Diese liegt beim erstmaligen Ablesen soviel über dem Nullstrich, als dem Inhalt der Kapillare bei *b* entspricht, da letztere bei den übrigen Messungen mit Wasser gefüllt ist und an ihrem unteren Ende auch tatsächlich die Marke 100 liegt. Dieser Korrektionswert (meist 0,2 ccm) ist also ein für allemal festzustellen: Tiefstellen der Niveauflasche, Einsaugen von Luft in die Bürette, etwa bis Teilstrich 90, dann von Wasser, bis die Kapillare gefüllt ist; Schließen von *b*, dann von b_1, Ablesen des Standes nach 2 Minuten. Inzwischen hat man Wasser aus der Hahnbohrung ganz entfernt; man gibt Stellung ⌉, wobei das Wasser aus der Kapillare zum Büretteninhalt läuft. Wieder Ablesen nach 2 Minuten; der Unterschied der beiden Ablesungen bezeichnet den Inhalt der Kapillare.

drängt dieses die in der Verbindung b—s—p befindliche Luft und steigt in dem anderen empor. Sobald dies erreicht ist, dreht man sowohl Pipettenhahn p als auch Bürettenhahn b um 180° (Stellungen ┌ und ┐) und drückt das Gas aus der Bürette in die Pipette. Während des Übergangs schüttele man den Pipetteninhalt einmal um, damit das aus den Verbindungswegen mitgenommene Wasser mit der Lauge vermischt werde. Sobald das Sperrwasser aus der Bürette bis in den Pipettenhahn p vorgedrungen ist, schließt man den Bürettenhahn b_1. Nach Absorption der Kohlensäure, die nach 1 Minute als beendigt betrachtet werden kann, erfolgt die Zurückführung des Gases: Tiefstellen der Niveauflasche, Öffnen des unteren Bürettenhahns; wenn dann die Absorptionsflüssigkeit in den kapillaren Hals der Pipette bis an das Hahnküken p gestiegen ist, was allerdings einige Aufmerksamkeit erheischt, dreht man dieses um 180° (Stellung └┘), wodurch Wasser des Aufsatztrichters das Gas aus der Verbindung p—s—b nach der Bürette zurückdrängt. Ist diese Verbindung sowie auch die Kapillare bei b ganz mit Wasser gefüllt, so dreht man die Hähne p und b zu.

Die Ablesung erfolgt eine Minute nach Einstellung der Flüssigkeitsspiegel in Meßröhre und Niveauflasche, welche Wartezeit auch bei allen späteren Ablesungen einzuhalten ist. Beim Ablesen selbst hält man Hahn b_1 geschlossen.

Benzoldampf wird, wenn seine volumetrische Bestimmung überhaupt erwünscht ist, zur Absorption gebracht in einer mit ammoniakalischer Nickelnitratlösung (nach S. 564) gefüllten Pipette von der nämlichen Art und unter ähnlichen Hantierungen, wie zuvor beschrieben. Wenn nach 3 Minuten langem Schütteln der Gasrest wieder in die Bürette zurückgeführt ist, erfolgt daselbst die Absorption der mitgenommenen Ammoniakdämpfe ohne weiteres durch das saure Sperrwasser. Zur Sicherheit läßt man aber noch etwa $^1/_2$ ccm von der nämlichen Flüssigkeit aus dem Aufsatztrichter der Pipette nach dem Bürettenraum fließen.

Gesamte schwere Kohlenwasserstoffe, bezw. nur Äthylen, wenn Benzol bereits entfernt ist, bestimmt man in gleicher Weise mit Hilfe der Bromwasserpipette (S. 564) durch häufiges Schütteln während 5 Minuten. Aus dem in die Bürette zurückgeführten Gasrest müssen erst die Bromdämpfe durch Vertauschen der Brompipette mit der Laugenpipette entfernt werden. Dann erst kann zur Ablesung geschritten werden.

Sauerstoff. Zu seiner Bestimmung dient die S. 566 Fig. 90 beschriebene Phosphorpipette, welche in Verbindung mit der Bürette auch ohne eigenen Aufsatztrichter den schädlichen Raum zu umgehen gestattet indem man einfach das als Sperrflüssigkeit dienende Wasser bis in den

Bürettentrichter bei Stellung ⌋ des oberen Bürettenhahns treibt. Es empfiehlt sich, zu dem Ende die Öffnung der Reservoirkugel der Phosphorpipette mit einem Gummischlauch zu versehen, in welchen man hineinbläst. — Näheres über die Sauerstoffabsorption ist S. 566 nachzulesen. Die Hin- und Herführung des Gases gestaltet sich in der einfachsten Weise, indem es nichts zu sagen hat, wenn Wasser vom Büretten- nach dem Pipettenraum übertritt oder umgekehrt.

Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Stickstoff. Zu der nun folgenden Explosion dient die S. 571 Fig. 91 angegebene Pipette mit Wasserfüllung. Es werden bei Untersuchung von Leuchtgas zunächst 21 bis 23 ccm vom Absorptionsgasrest (welcher etwa die 5-fache Menge Luft zur Verbrennung braucht) in der Bürette abgemessen, indem man den Überschuß entweichen läßt. Da hierbei die Kapillare bei *b* wasserfrei wird, so hat man deren nach S. 595 ermittelten Inhalt (0,2 bis 0,3 ccm) zu der Ablesung hinzuzuzählen. Bürette und Explosionspipette werden jetzt verbunden und die in den Verbindungswegen ruhende Luft verdrängt, indem man dem Bürettenhahn die Stellung ⌋ gibt, beide Pipettenhähne öffnet und nun in die Pipettenkugel *B* mittels angesetzten Gummischlauchs bläst, bis das Sperrwasser in den Aufsatztrichter der Bürette vorgedrungen ist. — Nach Umdrehen des Bürettenhahns (⌉) erfolgt die Überführung des Gasrestes.

Man löst jetzt die Verbindung der beiden Apparate und füllt die ganze Bürette mit Luft, indem man das Niveaugefäß tief stellt. Sobald das Sperrwasser bis zum unteren Hahn abgeflossen ist, schließt man diesen (ohne Wartezeit), sodann den oberen. An Stelle der Ablesung der eingeschlossenen Luftmenge tritt hier eine einmalige Ausmessung des Bürettenraumes zwischen beiden Hähnen mittels Wasser, das man zur Wägung bringt. Man rechnet also fernerhin mit einer konstanten Luftmenge. Ihre Überleitung nach der Explosionspipette erfolgt, nachdem man die Bohrung des Schwanzhahnes nebst Schlauchstück vom Aufsatztrichter aus mit Wasser gefüllt hatte und nach wiederhergestellter Verbindung der beiden Apparate. Man läßt das Sperrwasser bis zum Pipettenraum nachdringen, schließt dann deren Hahn *a* und saugt den kleinen Flüssigkeitsrest vom Explosionsraum *A* nach dem Behälterraum *B* fort, so daß nur noch die U-förmige Verbindung gefüllt bleibt. Hahn *b* wird geschlossen. Es empfiehlt sich, die Hähne festzudrehen.

Es erfolgt nun die Explosion des Gemisches mittels elektrischer Zündung, wobei man sich durch eine vor das Gesicht gehaltene dicke Glasscheibe sichern kann. Man öffnet jetzt Pipettenhahn *b* vorsichtig, so daß die Sperrflüssigkeit ohne Fontänebildung wieder in den Explosionsraum zurückströmt, und führt sodann den Verbrennungsgasrest, bestehend aus

Stickstoff, Kohlensäure und wenig Sauerstoff, in die Bürette zurück[1]), bis das Sperrwasser die Verbindungskapillaren vollkommen erfüllt hat. Die Ablesung bezeichnet die Menge des Verbrennungsgasrestes; dieser, im Unterschied gegen das Explosionsgemisch (Luft plus Gasrest), bezeichnet die Kontraktion c.

Die nun folgende Bestimmung der Verbrennungskohlensäure CO_2 wird mit Hilfe der Laugenpipette in der bereits oben erläuterten Weise vollzogen. (Die Summe von $c + CO_2$ bezeichnet die Gesamtkontraktion C.)

Den Schluß der Analyse bildet die Hinwegnahme des Sauerstoffs zur Ermittelung des restierenden Stickstoffvolums N, unter gleichzeitiger Kontrolle des Sauerstoffüberschusses. Die Absorption geschieht unter den für die Sauerstoffbestimmung gültigen Regeln.

Die Ablesung ergibt zunächst das Stickstoffvolumen N_2 (Stickstoff N_1 der Luft plus N des Gasrestes).

Man hat nun alle Daten zur Ausrechnung einer Leuchtgasanalyse. Nach den S. 568 ff. und namentlich S. 570 ausgeführten Regeln berechnen sich insbesondere aus dem Absorptionsgasrest:

$$H = V - CO_2$$
$$CO = CO_2 + V - {}^2/_3\, C$$
$$CH_4 = {}^2/_3\, C - V.$$

An einem Rechnungsbeispiel soll die Reihenfolge der einzelnen Operationen bezw. Ablesungen (mit Buchstaben-Index) und Rechnungsdaten (arabische Ziffern) veranschaulicht werden.

Die Ausrechnung kann in mancher Hinsicht schon bei Aufstellung der Rechnungsdaten erleichtert werden.

1. Stickstoffvolum N_1 in der Explosionsluft = Luftvolum $g \times 0{,}7905$ (eine Konstante, wenn g konstant nach S. 597).
2. Gesamtstickstoff $N_2 = 100$ — Ablesung k;
3. Stickstoffgehalt N des Gasrestes $R = N_2 - N_1$;
4. Verbrennlicher Bestandteil V = Ablesung f — N;
5. Kontraktion C = Ablesungen f + g + i — 100;
6. Verbrennungskohlensäure CO_2 = Ablesung i — h;
7. Absorptionsgasrest $G = 100$ — Ablesung e;
8. Quotient $\frac{G}{R}$ dient als Faktor zur Umrechnung der im Gasrest R enthaltenen Einzelbestandteile auf den gesamten Gasrest G, entsprechend 100 Gas.

---

[1]) Gasrest und Luftvolumen sind so bemessen, daß das gesamte Explosionsprodukt etwa 100 ccm ausmacht und also bequem in der Bürette zur Ablesung untergebracht werden kann.

Ablesungen	Rechnungsdaten	Im Gasrest R	In 100 Gas
A. Absorption.			
) Stand bei Beginn[1] 0,0			
) nach Absorption mit Lauge . 1,5			CO_2 = 1,5
) - - - Nickellös. 2,7			C_6H_6 = 1,2
) - - - Brom . . 5,1			C_2H_4 = 2,4
) - - - Phosphor 5,3	7. G = 94,7		O = 0,2
	8. $\frac{G}{R}$ = log 6108		
B. Explosion.			
) Angew. Gasrest (R) 23,2	4. V = 22,50	CO = 1,58	CO = 6,4
) - Luft (Bürетteninhalt). 119,55	1. N_1 = 94,50	CH_4 = 7,62	CH_4 = 31,2
) Stand nach Explosion . . . — 6,77	5. C = 45,18	H = 13,30	H = 54,3
) - - Absorpt. m. Lauge + 2,43	6. CO_2 = 9,20		
) - - - - Phosphor 4,8	2. N_2 = 95,20		
	3. N = 0,70	N = 0,70	N = 2,8
			100,—

E. Spezielle Bestimmungsmethoden für einzelne Bestandteile in Straßengas und Rohgas.

Gewisse Gase und Dämpfe lassen sich in Gasgemischen auf volumetrischem Wege nur unsicher oder gar nicht bestimmen, wie das Äthylen; auch die volumetrische Bestimmung des Benzoldampfes ist erst in neuester Zeit befriedigend gelungen (vergl. S. 564). Eine Reihe von Gasbestandteilen, die als Verunreinigungen im Rohgas und Straßengas von Bedeutung sind, entziehen sich ihrer verschwindenden Mengen wegen der volumetrischen Bestimmung; schon die genaue Feststellung des Sauerstoffgehaltes stößt hier auf Schwierigkeiten. Unter den nachfolgend aufzuführenden gewichtsanalytischen, titrimetrischen und kolorimetrischen Bestimmungsmethoden sei auch der volumetrischen Ermittelung des Kohlensäuregehaltes gedacht, sofern für diese besondere Apparate konstruiert worden sind, welche Vorteile bieten sollen. — Die Bestandteile des reinen Leuchtgases sind im allgemeinen die nämlichen wie diejenigen des Rohgases; ein Unterschied liegt nur in der quantitativen Zusammensetzung. Die verunreinigenden Bestandteile, welche im Rohgas hauptsächlich zu suchen sind, werden gelegentlich auch im Straßengas mit Hilfe der nämlichen, unter Umständen nur verschärften Methoden

[1]) Wahrer Nullpunkt, nach S. 595.

zu suchen sein. Anstatt also eine Trennung in zwei Gruppen eintreten zu lassen, sei hier nur zur rascheren Orientierung die Reihenfolge der zu beschreibenden Prüfungsmethoden kurz angeführt: a) Äthylen, b) Benzoldampf, c) Acetylen, d) Sauerstoff, e) Kohlensäure, f) Schwefelwasserstoff, g) organische Schwefelverbindungen, h) Gesamtschwefel, i) Ammoniak, k) Cyan, l) Naphthalin, m) Teerdampf.

a) Äthylen. (Journ. Gasbel. 1900, S. 347; vergl. auch S. 510.) Während sowohl die dampfförmigen als auch die gasförmigen schweren Kohlenwasserstoffe durch Bromwasser vollständig absorbiert werden, worauf ihre Bestimmung der Gesamtmenge nach beruht (vergl. S. 563), werden hierbei die ersteren nur mechanisch niedergerissen, während das Äthylen mit seinen Homologen feste Bromide bildet, aus welchen das Brom durch Thiosulfat nicht mehr herausgeholt werden kann. Haber und Oechelhäuser haben hierauf eine einfache Bestimmungsmethode des Äthylens in Gasgemengen gegründet.

Etwa 90 ccm Gas werden in einer Bunte-Bürette (S. 580) abgemessen. Das Sperrwasser wird in der üblichen Weise bis zum Hahn abgesaugt (genau und wiederholt); dann läßt man an seine Stelle aus einem Porzellannäpfchen, das ganz gefüllt wird, etwa 15 ccm Bromwasser[1]) treten, dessen Stand man abliest. Man saugt noch etwas Wasser nach, bis das in der unteren Kapillare sitzende Brom verdrängt ist, und schüttelt 2 Minuten. Der Bürettenraum muß jetzt mit überschüssigen Bromdämpfen erfüllt sein. Man läßt diese noch 2 bis 3 Minuten einwirken und bringt dann starke Jodkaliumlösung in die Bürette, mit der man mehrmals kräftig umschüttelt. Der Büretteninhalt wird sodann in ein Becherglas gespült und daselbst das freigemachte Jod mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung titriert.

Zur Titerstellung des Bromwassers wird ein blinder Versuch angestellt, bei welchem man das Bromwasser bis zum nämlichen Teilstrich in der Bürette steigen läßt, wie beim Hauptversuch. Dem Unterschied der Thiosulfatmengen bei beiden Versuchen entspricht das Äthylen, und zwar ist 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat gleich 1,2 ccm Äthylen bei 15° und 760 mm Barometerstand. (Einer Reduktion des angewandten Gasvolums auf gleiche Verhältnisse bedarf es nicht.) —

Die Gegenwart von Homologen des Äthylens beeinflußt das Ergebnis nicht, weil die Zahl der bromierbaren Affinitäten sich nur nach den Raummengen richtet. Jedoch kommen nach Fritzsche (Journ. Gasbel. 1902, S. 281) in den industriellen Gasen neben den Kohlen-

[1]) Wegen des Bromverlustes bei offenen Gefäßen bereitet man halbgesättigtes Bromwasser, das in größerer Menge (einige Liter) bereit zu halten ist.

wasserstoffen der Äthylenreihe noch andere, Brom verbrauchende Bestandteile vor, welche die vorbeschriebene Methode zwar für Steinkohlengas noch als hinreichend, aber z. B. für Ölgas als unzulänglich erscheinen lassen.

Fritzsche (l. c. u. Zsch. ang. Chem. 1896, S. 456) bestimmt das Äthylen durch Auswaschen einer größeren, abgeschlossenen Gasmenge mit Schwefelsäure unter Erwärmung in einem Wasserbade, nachfolgende Zerlegung der Äthylschwefelsäure durch Kochen mit wenig Wasser und Messung des abdestillierten Alkohols durch Bestimmung des spez. Gewichts. Für die Leuchtgasuntersuchung erscheint das Verfahren leider viel zu umständlich.

b) Benzoldampf. Das Benzol bildet einen der wichtigsten Bestandteile im Leuchtgas, da von seiner Menge hauptsächlich die Leuchtkraft abhängt, indem diese beiläufig 6 mal so groß ist, wie diejenige des Äthylens. Von besonderer Bedeutung ist die Bestimmung des Benzoldampfes im Hinblick auf die von Bunte in Anregung gebrachte kalte Karburation des Straßengases und Wassergases (vergl. S. 560), sowie bei der Destillationskokerei, welche auch aus armen Rohgasen Benzol zur Gewinnung abscheidet. — Eine Kritik der vorhandenen Benzolbestimmungsmethoden ist vom Verf. im Journ. Gasbel. 1899, S. 697 gegeben worden. Die volumetrische Bestimmung des Benzoldampfes ist zwar inzwischen gelungen (vergl. S. 564 und 596) durch Absorption mit ammoniakalischem Nickelnitrat, indessen haften dieser Methode noch kleine Mängel an, die auf der Löslichkeit des Äthylens beruhen. Zur Nachprüfung kann es erwünscht sein, andere Wege, als den volumetrischen, einzuschlagen; wir beschränken uns auf die Wiedergabe der brauchbarsten.

1. Berechnung mit Hilfe des spez. Gewichts. Verfasser berechnet annähernd den Benzoldampf im Leuchtgas aus dem spez. Gew. des Gases und der Gesamtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe ($C_n H_m$) in Vol.-Proz. Man berechnet zunächst aus der Gesamtanalyse und dem experimentell bestimmten spez. Gew. des Gases das spez. Gew. s der schweren Kohlenwasserstoffe $C_n H_m$, nach den unter dem Abschnitt über „spez. Gew." (weiter unten) gegebenen Regeln.

Nun sind im folgenden nach Reihe *α* die spez. Gew. für

		α		*β*
a)	Äthylen, C_2H_4	0,9674	$C_n H_{2n}$	1,0689
	Propylen, C_3H_6	1,4550		
b)	Benzol, C_6H_6	2,7041	$C_n H_{2n-6}$	2,8008
	Toluol, C_7H_8	3,1875		

Erfahrungsgemäß sind im Leuchtgas die höheren Homologen der beiden Gruppen a und b in untergeordneteren Mengen vorhanden, und

es ist hier die Annahme gemacht, daß dieselben etwa $^1/_5$ von der Stammsubstanz betragen, wonach sich die unter β gegebenen durchschnittlichen spez. Gew. für die beiden Gruppen $C_n H_{2n}$ und $C_n H_{2n-6}$ berechnen. Gemische der beiden Gruppen werden daher ein durchschnittliches spez. Gew. ergeben, das stets zwischen den beiden abgerundeten Werten 1,0 und 2,8 liegt; dasselbe wird sich dem einen Wert um so mehr nähern, je mehr von dem betreffenden Gas oder Dampf vorhanden ist. Ganz allgemein werden sich die Volumina der beiden Gruppen umgekehrt zueinander verhalten, wie die Unterschiede ihrer spez. Gew. gegen das berechnete spez. Gew. s des Gemisches $C_n H_m$:

$$C_n H_{2n} : C_n H_{2n-6} = (2,8 - s) : (s - 1,0).$$

Der Gehalt an Benzoldampf beträgt daher in je (2,8—s) + (s—1,0) Vol. schweren Kohlenwasserstoffen (s—1,0) Volumen, und in der Gesamtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe ($C_n H_m$):

$$= \frac{(s - 1,0)\, C_n H_m}{(2,8 - s) + (s - 1,0)} = \frac{(s - 1)\, C_n H_m}{1,8} \text{ Volumproz. Benzol.}$$

Es wurden z. B. gefunden 3,7 Proz. schwere Kohlenwasserstoffe ($C_n H_m$), und deren spez. Gew. s berechnet zu 1,7939; hieraus ergibt sich nach obiger Formel: Benzoldampf = 1,6 Proz.,
und (als Differenz gegen 3,7) Äthylen = 2,1 Proz.[1]).

Nach den l. c. gegebenen Belegen erhält man trotz mancherlei Einwänden, die sich gegen die rechnerische Benzolbestimmung erheben lassen, bei Leuchtgas recht befriedigende, mit den besten Methoden im Einklang stehende Ergebnisse. Man wird natürlich diesen Weg nur beschreiten, wenn die Unterlagen für die Berechnung nicht erst besonders für diesen Zweck beschafft werden müssen, sondern gelegentlich mitbenutzt werden[2]).

2. Bestimmung durch Ausfrieren. Sainte Claire Deville (Journ. Gasbel. 1889, S. 652, nach Journ. des usines à gaz) bringt das Benzol aus Gasgemischen zur Abscheidung und gewichtsanalytischen Bestimmung durch Abkühlung des Gases auf die konstante Temperatur — 22° C.; das gefundene Gewicht ist zu vermehren um den Betrag von 23,5 g Benzol pro 1 cbm Gas, welche Menge in dem auf — 22° C. ab-

---

[1]) Anm.: Wenn man selbst die Homologen ganz vernachlässigt und also nach der Formel $\frac{(s - 0,9674\, C_n H_m}{(2,7041 - s)\,(s - 0,9674)}$ rechnet, erhält man im angezogenen Beispiel 1,7 Proz. Benzoldampf (statt 1,6).

[2]) Ein Vorschlag Knublauchs (Journ. Gasbel. 1879, S. 652 und 1880, S. 252 und 274), aus der Leuchtkraft des Gases den Benzolgehalt rechnerisch abzuleiten, hat weitere Annahme nicht gefunden.

gekühlten Gas konstant zurückbleibt. Der Korrektionswert 23,5 g ist sowohl aus der Tension des Benzoldampfes bei — 22° berechnet (nach Regnault), als auch durch den Versuch bestätigt.

Zur Aufnahme des kondensierten Benzols dient ein gläsernes Schlangenrohr von etwa 7 mm lichter Weite (Fig. 102), das vor dem Versuch, mit Gummistopfen verschlossen, gewogen wurde. Es wird dann auf die durch Fig. 103 veranschaulichte Art mit Kältemischung in ein Kühlgefäß eingepackt, welches zur Wärmeisolierung mit dicken Wänden versehen ist, und das unten einen Abfluß für Tropfwasser besitzt. Als Kältemischung dient das Gemenge von 3 l gut zerstoßenem Eis mit 0,6 l

Fig. 102.

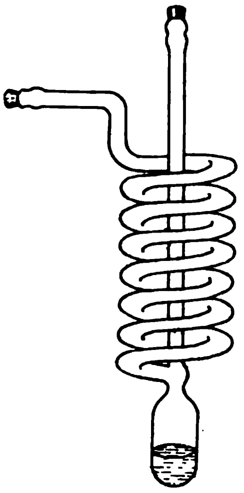
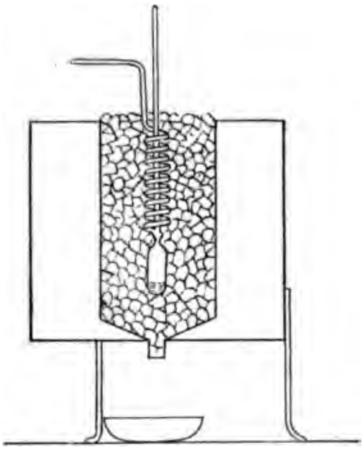


Fig. 103.



Viehsalz. Ein gleichzeitig eingestecktes Thermometer dient zur Verfolgung der Temperatur, welche bei einiger Übung ziemlich konstant auf — 22° C. gehalten soll werden können.

Das Gas muß vor seiner Einführung in die Schlange in einem mit scharf ausgeglühtem Chlorcalcium gefüllten Trockenturm gut getrocknet werden. Zur Verbindung mit der Schlange dient ein möglichst kurzes Stück Gummischlauch. Erst hinter dem Apparat findet eine Gasuhr mit Thermometer Aufstellung zur Messung des hindurchgeleiteten Gases, dessen Temperatur wieder eine normale sein soll, die aber jedenfalls beobachtet werden muß. Das Benzol scheidet sich nun in der Schlangenröhre in fester Form ab. Sollte dadurch Verstopfung eintreten, so muß die Röhre vorsichtig aus der Kältemischung gehoben und einen Augenblick in Wasser getaucht werden, so daß das Benzol schmilzt und in

dem unteren Sack zusammenläuft. Alsdann kann das Hindurchleiten von Gas unter Kühlung wieder ungestört seinen Fortgang nehmen. Der Versuch ist auf 6 bis 8 Stunden auszudehnen, bei einem stündlichen Durchgang von 150 l Gas. Man wägt dann wieder die mit den Gummistopfen verschlossene Röhre, um die Menge des aus dem gemessenen Gas abgeschiedenen Benzols zu erfahren, welche man auf 1 cbm Gas berechnet und noch um den konstanten Wert 23,5 g zu vermehren hat. — 1 g Benzol = 286,1 ccm Dampf (Normalvolum). Bezeichnet g das Gewicht des flüssigen Kondensates, V_1 das Volum des angewandten Gases in Liter, t seine Temperatur und b den Druck, so ist der Benzolgehalt

$$= \left(\frac{g \,.\, 1000\,(273 + t)\,760}{V_1 \,.\, 273 \,.\, b} + 23{,}5\right) . \, 0{,}02861 \text{ Proz.}$$

Nach den Devilleschen Versuchen bedarf es eines zweiten Schlangenrohres zur vollständigen Abscheidung des Benzols nicht. Aus einer Reihe doppelt ausgeführter Versuche geht hervor, daß die Methode gut übereinstimmende Resultate liefert.

Ein Vorzug des Verfahrens besteht in der Möglichkeit, die Natur der Kondensationsprodukte durch fraktionierte Destillation feststellen zu können. Für Betriebskontrollen ist die Methode ihrer Umständlichkeit halber weniger geeignet[1]).

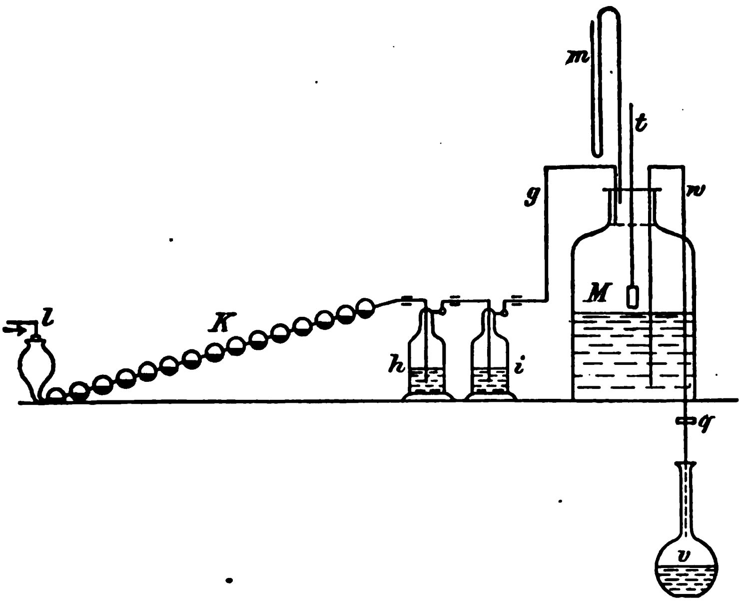
3. Bestimmung als Dinitrobenzol. Ein Nitriergemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure verwandelt Benzoldampf in den kleinen Mengen, wie er in Gasgemischen vorkommt, quantitativ in Dinitrobenzol, das leicht gefaßt werden kann, indem es in Wasser schwer, in Äther dagegen leicht löslich ist. Im Gegensatz hierzu sind die Reaktionsprodukte des Säuregemisches auf Äthylen leicht löslich in Wasser und mit Äther nicht extrahierbar. Harbeck und Lunge (Zsch. anorg. Chem., Bd. XVI, 1898, 41) gründen hierauf eine Methode zur Bestimmung von Benzol neben Äthylen.

Die Fünfzehnkugelröhre *K*, Fig. 104, wird mit etwa 110 ccm Säuregemisch beschickt, bestehend aus gleichen Gewichtsmengen konzentrierter reiner Schwefelsäure und rauchender reiner Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52. An diese Röhre schließen sich die zwei Waschflaschen *h* und *i*, welche zur Hinwegnahme der Säuredämpfe mit Natronlauge beschickt sind. Den Schluß bildet die zur Gasmessung dienende, etwa 11 l fassende Flasche *M* mit Wasserfüllung. Diese besitzt einen vierfach durchbohrten Korken, der mit Siegellack luftdicht aufgesetzt ist und die

[1]) Eine von Müller (Journ. Gasbel. 1898, S. 433) in Anlehnung an ältere Versuche vorgeschlagene Benzolbestimmung durch Absorption in gekühltem Paraffinöl und Wägung des verschluckten Benzols ist für Leuchtgasanalyse nicht scharf genug.

zuleitung *g*, das Heberrohr *w* als Wasserabfluß, das Quecksilbermanometer *m* und das Thermometer *t* trägt. Die Abflußröhre *w* endet ca. 20 ccm unterhalb des Flaschenbodens in einer ausgezogenen Spitze; dazwischen geschaltetes Schlauchstück mit Quetschhahn *q* dient zur Regelung des Abflusses in den untergestellten Meßkolben *v*. — Wo Kautschukverbindungen in den von Gas durchströmten Teilen des Apparates unumgänglich notwendig werden, sind solche für genaue Versuche durch Drahtligaturen zu sichern und mit Schellacklösung zu überstreichen. Der mit den Salpetersäuredämpfen in Berührung kommender Kautschuk

Fig. 104.



ist auf der Innenseite durch Einfetten mit Vaselin gegen den Angriff zu schützen.

Die Arbeitsweise ist nun die folgende. Vor dem Versuch steht die über dem Wasserspiegel in *M* eingeschlossene Luft unter Atmosphärendruck; der Quecksilberfaden muß in beiden Schenkeln des Manometers *m* gleich hoch stehen. Man setzt nun die Zuleitung *l* mit der Gasquelle (Leitung) in Verbindung und lüftet den Schraubenquetschhahn *q*, so daß das Sperrwasser des Gasmessers *M* in dünnem Strahl in den Meßkolben abfließt, mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 6 l die Stunde. Der Druck in der Flasche *M* soll sich dabei so wenig als möglich ändern. Das ablaufende Wasser ist zu messen. Gegen Ende

des Versuchs, wenn noch etwa 200 ccm an 10 l fehlen, öffnet man den Quetschhahn *q* stärker, so daß sich der Meßkolben rasch bis zur Marke füllt und in der Flasche *M* Unterdruck entsteht. Hahn *q* wird nun geschlossen, mit der Zuleitung des Gases aber noch so lange fortgefahren, bis das Manometer *m* wieder Atmosphärendruck anzeigt. Zu dem Ende muß man die Tauchung in den Flaschen *h* und *i* aufheben, sowie der Kugelröhre eine wagerechte Lage geben. — Wenn sich Druck und Temperatur während des etwa 2 Stunden dauernden Versuches nicht geändert haben, so hat man 10 l Gas durch den Apparat hindurchgeleitet, plus dem Volumen der in dem Nitriergemisch zurückgehaltenen schweren Kohlenwasserstoffe und der in den Laugenflaschen verschluckten Kohlensäure des Gases, welche Bestandteile in einer besonderen Probe volumetrisch zu bestimmen sind. Temperatur des Gases an *t* und Barometerstand sind für die nachfolgende Volumkorrektion aufzuzeichnen.

Zur Abscheidung des im Säuregemisch zurückgehaltenen Dinitrobenzols wird der Inhalt der Kugelröhre *K* in ein 2 l fassendes, zu einem Drittel mit Eis und etwas Wasser gefülltes Becherglas eingegossen und mit Wasser nachgespült. Dann wird mit etwa 300 ccm Natronlauge (1 : 3) unter Eiskühlung neutralisiert. Das Dinitrobenzol scheidet sich bei längerem Stehen großenteils ab als schöne, fast weiße Krystallisation, die zum Teil an der Oberfläche schwimmt. Die darunter stehende klare Flüssigkeit wird möglichst vollkommen in einen Scheidetrichter abgegossen und durch ein Filter, das man auf einer kleinen Nutsche ausgebreitet hat, filtriert. Zuletzt wird auch die Krystallisation auf das Filter gebracht und so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Schwefelsäurereaktion mehr ergibt. Das Gewicht wird festgestellt nach Trocknung bei 70 bis 80° oder über Schwefelsäure im Vakuum.

Um noch die im Filtrat und Waschwasser gelöste Dinitrobenzolmenge zu fassen, wird diese gesamte Flüssigkeit auf ein rundes Volumen gebracht, beispielsweise 2250 ccm; hiervon wird $^1/_{10}$, nach dem Beispiel also 225 ccm, im Scheidetrichter ausgeäthert. Man schüttelt zweimal mit 50 ccm Äther, je 10 bis 15 Minuten. Die vereinigten Auszüge werden in einem Rundkolben durch Destillation vom Äther befreit; die letzten Anteile Äther und Wasser werden durch Hindurchleiten eines Luftstroms entfernt. Der Rückstand enthält noch Salze, welche in absolutem Äther unlöslich sind. Er wird daher mit solchem aufgenommen, in eine tarierte Glasschale filtriert und ausgewaschen. Nach Verdampfung des Lösungsmittels erhält man aus der Gewichtszunahme die Menge des Dinitrobenzols, welche mit 10 zu multiplizieren und zu der bereits bestimmten Hauptmenge hinzuzufügen ist.

Korbuly (Inauguraldissertation, Zürich 1902) schlägt vor, einen aliquoten Teil des Reaktionsproduktes direkt auszuäthern, die Auszüge durch Hinzufügen von Pottasche zu trocknen und dann das Filtrat mit der Glinskyschen Sitzeröhre zu destillieren.

Aus der Gesamtmenge Dinitrobenzol berechnet sich das Benzol durch Multiplikation mit $\frac{78}{168} = 0{,}4643$ in Gramm.

Für die Umrechnung auf Raummenge ist zunächst zu beachten, daß 1 l Benzoldampf bei 0° und 760 mm Druck 3,5821 g wiegt, trocken gemessen, und daß Wasserdampf $^9/_{40}$ von der Dichte des Benzoldampfes besitzt. Bezeichnet nun

t die Gastemperatur;
b den Barometerstand;
e die Wassertension;
s den Gehalt des Gases an CO_2 und $C_n H_m$ in Volumproz.;
N das Dinitrobenzolgewicht in Gramm;
W den in der Saugflasche gemessenen Gasrest,

so berechnet sich der Benzoldampfgehalt des Gases zu

$$98{,}505 \cdot \frac{N\,(1 + 0{,}03665\,t)\,(100 - s)}{W\,(b - {}^{31}/_{40}\,e)} \text{ Volumproz.}$$

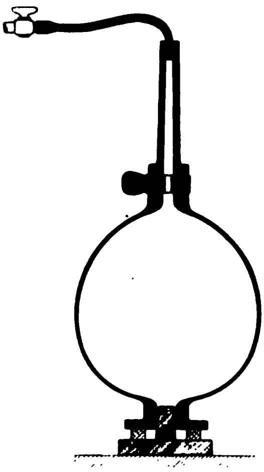
Vereinfachung der Dinitrobenzolmethode. Pfeiffer (Journ. Gasbel. 1899, S. 697) lehnt sich an die vorbeschriebene Methode an, bedient sich jedoch einer äußerst einfachen Apparatur und bringt das Gas vor dem Versuch zur Messung, so daß sein Volum also nicht erst mit Hilfe eines Nebenversuches für die Berechnung rekonstruiert werden muß[1]). Ferner wird bei diesem Verfahren von der Eiskühlung Abstand genommen, und es ist eine subtilere Behandlung der Krystallisation vorgesehen, um Verlusten infolge Sublimierens vorzubeugen. Die Begründung dieser Maßnahmen ist in der Originalschrift nachzulesen. Neuerdings ist eine Reinigung des Reaktionsproduktes durch Entfärbung hinzugetreten, sowie titrimetrische Bestimmung des Dinitrobenzols.

Als einziger Apparat zur Messung und Nitrierung des Gases dient ein 3 bis 4 l fassender, genau ausgemessener gewöhnlicher Scheidetrichter mit flachem Stöpsel. Zur Füllung mit Gas wird derselbe umgekehrt — Abflußrohr nach oben — mit gelüftetem Stöpsel, den man durch zwischengesteckte Holzleistchen in seiner Lage erhält, auf den Tisch gestellt

[1]) Die nachträgliche Ermittelung des angewandten Gasvolumens aus dem Gasrest führt übrigens zu ungenauen Werten, weil auch ein Teil des CO durch das Nitriergemisch zum Verschwinden gebracht wird (vergl. Treadwell und Stokes, Ber. chem. Ges. **21**, 31).

(Fig. 105), so daß das mittels Schlauches von oben in den Scheidetrichter geleitete Gas unten in starkem Strom wieder austreten kann. Die Luft wird hierbei in zwei Minuten sicher verdrängt. Man sperrt jetzt das Gas durch Niedersenken des Scheidetrichters ab, wodurch der Glasstöpsel unten die Einfüllöffnung schließt, sodann durch Zudrehen des Hahns am Abflußrohr. Beide Verschlüsse hatte man vorher zwecks der Dichtung mit wenig konzentrierter Schwefelsäure eingeölt. Nach Umkehrung des Scheidetrichters entläßt man den Überdruck (Leitungsdruck) des Gases durch kurzes Lüften des Hahns; das Gas kommt so unter Atmosphärendruck; dieser wird am Barometer abgelesen, desgleichen notiert man die Temperatur des Versuchsraumes. Dann bringt man den Apparat wieder in die vorige Lage zurück und gießt in die nach oben gekehrte Abflußröhre 10 ccm Nitrierflüssigkeit (gleiche Teile konzentrierte Schwefelsäure und stark rauchende Salpetersäure). Durch Öffnen des Hahns läßt man die Flüssigkeit langsam in den Scheidetrichter ab, was ohne Gasentweichung vor sich geht; durch Neigen des Apparates verteilt man die Flüssigkeit über die Innenwandungen, was während $^1/_2$ Stunde gelegentlich zu wiederholen ist; in den Zwischenzeiten lagert man den Scheidetrichter wagerecht. In der angegebenen Zeit vollzieht sich die Benzolabsorption vollkommen.

Fig. 105.



Man verteilt jetzt nochmals das Reaktionsprodukt über die Gefäßwandungen des Scheidetrichters und schüttet rasch auf einen Guß (um Überhitzung zu vermeiden) 100 ccm konz. Sodalösung durch die gewöhnliche Einfüllöffnung[1]). Man schwenkt bei geöffnetem Stopfen um, der heftigen Dämpfeentwickelung Raum zu geben, sodann spült man den Inhalt mit kräftigem Wasserstrahl (Mundstück der Spritzflasche) in ein Becherglas, woselbst man nötigenfalls vollends neutralisiert. Der Farbumschlag von weingelb nach orangerot bezeichnet die Änderung der Reaktion hinreichend. Zum Schlusse säuert man mit einigen Tropfen Salzsäure wieder schwach an.

Die Flüssigkeit wird nun zur Fassung des Nitrierproduktes in einen kleineren, nur $^1/_2$ l haltenden Scheidetrichter gespült und daselbst zunächst tüchtig geschüttelt, um gelöste Kohlensäure auszutreiben. Man äthert jetzt 3 mal aus mit je 50 ccm Lösungsmittel unter 5 Minuten

[1]) Die hierdurch hervorgerufene Temperatursteigerung beträgt nur etwa 15° C.

dauerndem Schütteln. Die in einem Kölbchen vereinigten Auszüge werden zur Entwässerung und Entsäuerung mit etwa 3 g scharf getrockneter Pottasche versetzt und ferner mit $^1/_2$ g pulverisierter Blutkohle, welche die tief gelbrot gefärbten Nebenprodukte (durch deren Gegenwart übrigens der Befund der Untersuchung kaum beeinflußt wird) an sich reißt. Nach mehrstündigem Stehen wird in ein Kölbchen filtriert, mit absolutem Äther nachgewaschen und das Lösungsmittel vorsichtig abdestilliert. Sobald der letzte Tropfen übergegangen ist, nimmt man den öligen Rückstand mit wenig absolutem Äther auf und bringt ihn in ein tariertes Krystallisierschälchen; dieses stellt man an einen warmen Ort, um das Lösungsmittel eben abdunsten zu lassen. Dann läßt man das Schälchen mit seinem Inhalt[1]) 24 Stunden in einem Vakuumexsikkator über Schwefelsäure stehen und wägt.

Die Umrechnung des festgestellten Dinitrobenzolgewichts auf Volumproz. Benzoldampf im untersuchten Gas geschieht auf folgender Grundlage:

1 g Dinitrobenzol = 0,4643 g Benzol; 1 g Benzol = 279,2 ccm Dampf bei 0°, 760 mm. Bezeichnet man daher das gefundene Dinitrobenzolgewicht mit g und die angewandte Gasmenge (Inhalt des Scheidetrichters) mit J, so ist der Gehalt in Volumproz. Benzoldampf

$$= g \, . \, 0{,}4643 \, . \, 279{,}2 \, \frac{(273 + t)\, 760}{273} \cdot \frac{100}{J}$$

oder abgekürzt $\frac{36090}{J} \cdot g \cdot \frac{273 + t}{b}$.

(Es liegt auf der Hand, daß man an Stelle des umständlichen Quotienten 36090 : J eine für den betreffenden Scheidetrichter geltende Konstante setzen wird.)

Die Zuverlässigkeit der Methode für Reinbenzol wird in der Originalschrift belegt. Aus den nachstehenden Aufzeichnungen von 3 Parallelversuchen erhellt die Übereinstimmung mit den Ergebnissen nach der noch in Frage kommenden Methode von Harbeck-Lunge sowie der volumetrischen Methode nach O'Neill (S. 564)[2]) auch für Leuchtgasuntersuchungen.

---

[1]) Derselbe zeigt oft auffällig die Erscheinung der Überschmelzung, indem Krystallbildung spät und dann plötzlich eintritt; einzelne Tröpfchen an den Gefäßwandungen könnten für Öl gehalten werden.

[2]) Für die Bestimmung nach Harbeck und Lunge wurde das Gas an einer im dauernden Gebrauch befindlichen Gasuhr gemessen; $^1/_4$ des Reaktionsproduktes wurde nach der von Korbuly (vergl. S. 607) gegebenen Vorschrift in Arbeit genommen; bei der Methode des Verf. kam Reinigung durch Blutkohle in Anwendung. Im übrigen wurden die Ätherauszüge völlig gleich behandelt. Die Berechnung erfolgte nach der Formel des Verfassers. — Das nach der einen

		Angewandtes Gasvolum J ccm	t Grad C.	b mm	Dinitrobenzolgewicht g	Benzoldampf Volumproz.
a.	H. u. L.	7580	21	768	4 × 0,1664	1,22
	Pf.	4798	21	763	0,4114	1,19
	O' N.	100	—	—	—	1,3
b.	H. u. L.	10000	21,5	762	4 × 0,2147	1,19
	Pf.	4798	21,5	762	0,3991	1,15
	O' N.	100	—	—	—	1,05
c.	H. u. L.	9833	21	768	4 × 0,2022	1,14
	Pf.	4798	21	768	0,4402	1,27
	O' N.	100	21	768	—	1,1

Weitere Vereinfachung bietet die titrimetrische Bestimmung des (aus nur 1/2 l Gas) erhaltenen Dinitrobenzols; vergl. Pfeiffer, Chem.-Ztg. 1904, S. 884 (während der Drucklegung eingereicht).

c) Acetylen. Im Leuchtgas ist Acetylen von untergeordneter Bedeutung, da es nur bis zu 0,1 Volumprozent vorkommt; sein Nachweis hat hier nur wissenschaftlichen Wert. In größeren Mengen, bis 1 Volumprozent, findet es sich in den Verbrennungsprodukten der zurückgeschlagenen Bunsenflamme (Pfeiffer, das Gas, S. 13). — Zur gewichtsanalytischen Bestimmuug leitet man etwa 50 l mittels Gasuhr gemessenes Gas durch eine schwach ammoniakalisch gemachte Auflösung von etwa 1 g Silbernitrat (Winkler, Gasanalyse, S. 83), welche alles Acetylen zu Acetylensilber $(C_2Ag_2H_2)O$, aber auch etwaigen Schwefelwasserstoff bindet. Der alsbald ausfallende Niederschlag ist demgemäß erst weißlich, wird aber nach und nach dunkler. Man wäscht ihn auf einem Filter bis zum Verschwinden der Silberreaktion aus. Dann übergießt man mit verdünnter Salzsäure, um das Acetylensilber in Chlorsilber zu verwandeln, und löst das letztere mit Ammoniakflüssigkeit durch Auswaschen des Filters[1]). Die Silberlösung wird wieder mit Salzsäure versetzt, Chlorsilber zur Wägung gebracht.

1 g AgCl entspricht 0,09072 oder 84,03 ccm C_2H_2 bei 15° C. und 760 ccm Druck, feucht[2]).

---

oder anderen Methode erhaltene Dinitrobenzol war nach Aussehen, Geruch und Gewichtskonstanz völlig gleich. — Ohne Reinigung durch Blutkohle erhält man nach des Verf. Methode nur um ein weniges höhere Zahlen (vergl. dagegen Korbuly, Inauguraldissertation, Zürich, 1902).

[1]) Der Rückstand auf dem Filter ist nicht immer Schwefelsilber.

[2]) Litergewicht des Acetylens = 1,1588 (normal); folglich entspricht 1 g

$$AgCl = 0{,}09072 \frac{1000 \cdot 288 \cdot 760}{1{,}1588 \cdot 273\ (760 - 12{,}7)} = 84{,}03 \text{ ccm } C_2H_2 \text{ bei } 15°, \text{ feucht.}$$

Beispielsweise wurden nach vorbeschriebener Weise aus 57 l Leuchtgas erhalten 0,0698 g Ag Cl; somit $C_2H_2 = \frac{0,0698 \cdot 83,7}{57} = 0,1025$ ccm = 0,01025 Volumprozent.

d) Sauerstoff. Für genaue Bestimmung der geringen Beträge an Sauerstoff, welche im Leuchtgas vorkommen, reichen die volumetrischen Methoden der technischen Leuchtgasanalyse nicht aus, da diese Beträge selbst zumeist innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen. Für die Güte des Leuchtgases ist der geringe Sauerstoffgehalt auch ohne Belang; wohl aber ist seine Kenntniß von einiger Wichtigkeit für die Fabrikation des Gases, nachdem man fast allgemein dazu übergegangen ist, dem Rohgas vor der Reinigung absichtlich 1 bis 2 Volumprozent Luft beizumischen, um die Regeneration der Reinigungsmasse schon innerhalb der Kästen selbst sich wenigstens teilweise vollziehen zu lassen. Die Einverleibung der Regenerationsluft zum Rohgas erfolgt durch eine Abzweigung der unter Minusdruck stehenden Rohrleitung vor dem Exhaustor; die eingesaugte Luft wird mittels einer eingeschalteten Gasuhr von Zeit zu Zeit gemessen und ihre Durchgangsgeschwindigkeit mittels eines Ventils nach Maßgabe der Gasproduktion geregelt. Es liegt auf der Hand, daß größere Schwankungen in der prozentualen Beimengung von Luft zum Gas kaum zu vermeiden sind, da diese mit der Erzeugung, bezw. dem Gang des Saugers und dem Unterdruck vor letzterem sich ändert. Ein von Helck (Journ. Gasbel. 1898, S. 693) angegebener statischer Luftmesser gestattet zwar die Überwachung der regelrechten Luftzufuhr in besserer Weise, als durch nur zeitweise Ablesung mittels der Gasuhr möglich ist; allein auch hierbei empfiehlt sich eine gelegentliche Sauerstoffbestimmung zur Ermittelung der tatsächlich beigemengten Luft sowie des im Behältergas noch vorhandenen Überschusses.

1. Kolorimetrische Bestimmung nach dem Verfasser (Journ. Gasbel. 1897, S. 354). Auf die intensive Farbstoffbildung beim Zusammentritt von Pyrogallussäure und Ätzlauge bei Gegenwart von Sauerstoff hat Verf. eine kolorimetrische Bestimmung des letzteren gegründet. Die Bunte-Bürette bietet ein vorzügliches Instrument, um die genannten Reagentien unter Ausschluß atmosphärischen Sauerstoffes zusammentreten zu lassen. Hat man nämlich ein sauerstofffreies Gas in der Bürette abgemessen, so braucht man nur in der S. 582 ausführlich beschriebenen Weise das Sperrwasser durch den unteren Bürettenhahn abzuziehen und dafür etwas Lauge einsteigen zu lassen; die Pyrogallollösung wird in den Aufsatztrichter gegossen und durch vorsichtiges Öffnen des oberen Hahns bis auf einen kleinen Rest in die Bürette fließen gelassen. Die sich innerhalb der Bürette vereinigenden Flüssig-

[illegible] Sauerstoff nicht zugegen ist. [illegible] auch in den geringsten Mengen, [illegible] Färbung auf, wenigstens nach [illegible] bis 4 [illegible]gehalt des Gases lassen [illegible] hervorgebrachten Farben[illegible].

[illegible] der Hantierung [illegible] S. 579, wie folgt: Nachdem das [illegible] z. B. 100 ccm, in der Bürette abgemessen ist, saugt man das Wasser [illegible] dafür 5 ccm Kalilauge 1:2 in die [illegible] ein. Man bezeichnet die Höhe, welche diese [illegible] in der Bürette einnimmt, ein für allemal mittels eines leisen Feilstriches. Sodann gibt man oben in den Trichter, der [illegible] in der Kapillare Wasser enthält, 0,2 g Pyrogallol, das man mit 2 ccm Wasser [illegible] so auflöst und dann bis auf einen Tropfen, der die Kapillare abschließen soll, in die Bürette fließen läßt. Durch 2 Minuten langes Umschütteln wird jetzt die Sauerstoffabsorption bewirkt. Hierauf läßt man zum Büretteninhalt von unten so viel sauerstofffreies Wasser (s. u.) treten, daß eine ein für allemal festzuhaltende Marke, am besten 0, erreicht wird. Nach 2 Minuten vom Schluß des Schüttelns ab vergleicht man die eingetretene Färbung mit einer solchen in einem weiten Reagensglas, die man daselbst in 10 ccm Wasser durch $^1/_{10}$ N.-Jodlösung erzeugt hat, indem man die Tönung durch tropfenweisen Zusatz des Färbemittels dem Büretteninhalt gleich macht. Die Beobachtung gewinnt an Schärfe, wenn man die beiden Röhren mit der einen Hand gegen das Licht hält, die andere Hand quer über die Röhren legt und bloß zwischen den Fingern einen Spalt zum Hindurchblicken frei läßt. Die angewandte Tropfenzahl des Färbemittels entspricht einem bestimmten Luftgehalt, der, wie unten angegeben, empirisch hergestellt wird, und der für weitere Fälle aus einer kleinen Tabelle direkt abgelesen werden kann.

Die als Vergleichsflüssigkeit dienende $^1/_{10}$ N.-Jodlösung enthält einen Zusatz von 2 Tl. Jodkalium auf 1 Tl. Jod, was ihre Färbung bestimmt; in der Verdünnung sind die Töne dieser Flüssigkeit denjenigen des Galloflavins völlig gleich. Zur Ermittelung des „Titers“ dieser Vergleichsflüssigkeit werden künstliche Gasgemische von $^1/_2$, 1, 2, 3 Proz. Luftgehalt in der Bunte-Bürette mit alkalischem Pyrogallol genau nach der zuvor beschriebenen Methode behandelt. Hat man die Bürette bis zur Nullmarke mit Wasser gefüllt, so gibt man in das zur Aufnahme der Vergleichsflüssigkeit bestimmte Reagensglas 10 ccm Wasser und läßt aus einem Röhrchen tropfenweise so viel der Jodlösung hinzufließen, bis die Flüssigkeit denselben Farbenton wie der Büretteninhalt

zeigt. Ein Tropfen mehr oder weniger ist für das Auge deutlich unterscheidbar. Beobachtung erfolgt jedesmal 2 Minuten nach Aufhören des Schüttelns. Es wurden beispielsweise für verschiedene Luftgehalte die folgenden Tropfenzahlen gefunden: $^1/_2$ Proz. Luft = 4 Tropfen; 1 Proz. = 11 Tropfen; 2 Proz. = 33 Tropfen; 3 Proz. = 66 Tropfen. Es sind dies Mittelwerte aus mehreren Versuchsreihen, deren Grenzzahlen im ungünstigsten Falle einen Fehler von $^1/_4$ Proz. Luft (0,05 Proz. Sauerstoff) bedingen könnten. Es empfiehlt sich, die gefundenen Werte in einer Schaulinie (auf sog. Millimeterpapier) darzustellen, welche die Luftgehalte zur Abszisse, die Tropfenzahlen zur Ordinate hat, um schwieriger Interpolationen enthoben zu sein. — Um die auf Luftmengen bezüglichen Werte in solche für den entsprechenden Sauerstoff umzuwandeln, hat man erstere bloß mit 0,21 zu multiplizieren.

Die zum Einstellen der Vergleichsflüssigkeit erforderlichen Luft-Gasgemische erzeugt man am einfachsten in der Bürette selbst. Etwa 100 ccm Gas werden in derselben zunächst auf die eine oder andere der bekannten Methoden von Sauerstoff befreit. Sodann mißt man die Luftmenge — $^1/_2$, 1, 2 oder 3 ccm — mittels einer von der Spitze an geteilten Röhre (Meßpipette) ab, indem man deren Saugende mit der Schlauchleitung des kleinen Wasserbehälters verbindet, der bei der Bunte-Bürette im Gebrauch steht. Man läßt das Wasser in dem Meßröhrchen bis zur gewünschten Marke ansteigen, führt die Spitze in das kurze Schlauchstück, welches gewöhnlich den seitlichen Fortsatz des Dreiwegehahns der Bürette bildet, dreht diesen Hahn um 180° und drückt nun die Luft aus dem Röhrchen mittels nachströmenden Wassers in die Bürette. Sodann wird der Hahn wieder zurückgedreht. —

Der meist nicht unerhebliche Luftgehalt des Wassers kann bei der Menge, die man in die Bürette beim Auffüllen auf die Marke 0 bringt, bis 0,1 ccm Sauerstoff ausmachen. Diese Menge ist freilich an sich nur gering, und da sie keinen großen Schwankungen unterworfen sein dürfte, so schadete sie im allgemeinen, da man stets mit gleicher Wassermenge arbeitet, der Anwendung kaum. Will man jedoch von dieser Konstanten ganz unabhängig sein, insbesondere, um beim qualitativen Nachweis ein schärferes Ergebnis zu haben, so muß man sich zu den Versuchen sauerstofffreies Wasser besonders bereiten. Verf. gewinnt solches durch Berührung des Wassers mit Zink. Letzteres läßt sich besonders reaktionsfähig machen durch Übergießen mit Wasser, dem man 1 oder 2 Tropfen Kupfervitriolauflösung zugesetzt hatte; nach $^1/_4$ Stunde läßt man die Flüssigkeit ablaufen und wäscht mit Wasser aus. Derart behandeltes granuliertes Zink füllt man in eine zweifach tubulierte Woulffsche Flasche von $^1/_2$ l Inhalt. Durch den einen Tubus führt

ein Rohr, das mit *a* bezeichnet sei, bis zum Boden des Gefäßes, unten mit einem Wattebausch endigend, der Zinkoxydflocken zurückhalten soll; das oben herausragende Rohrende ist mit etwa 10 cm langem Gummischlauch nebst Quetschhahn versehen. Der zweite Tubus trägt mittels doppelt durchbohrten Stopfens zwei kurze Röhren. Die eine, *b*, ragt ein weniges in die Flasche hinein. Die andere, *c*, schneidet mit dem Stopfen in der Flasche ab; oben trägt sie ein Stück Gummischlauch mit Glasstäbchenverschluß. — Die Flasche wird mit Wasser gefüllt, das man zunächst mit Leuchtgas sättigt (Rohr *a* an die Gasleitung, *b* an einen Saugapparat). Durch Aufstoßen der Flasche auf die flache Hand entfernt man zwischen den Zinkstücken sitzende Gas- und Luftblasen. Man verbindet nun Rohr *b* mit dem Leitungsschlauch des zur Bunte-Bürette gehörenden Wasserbehälters und setzt so die Flasche unter Druck. Durch Lüften des Stopfens *c* läßt man die oben angesammelten Gase entweichen. Nach einigen Stunden wird sich das Wasser in der Flasche sauerstofffrei erweisen: wenn man alkalisch macht und mit einem Tropfen Manganchlorürlösung versetzt, so entsteht in einer Probe des Wassers ein völlig weißer Niederschlag von Manganoxydulhydrat. Man entnimmt das Wasser zum Gebrauch aus Rohr *a*, indem man es durch Lüften des Quetschhahns in den Gummifortsatz und von da in die Bürette, über deren Abflußspitze man den Schlauch schiebt, emporsteigen läßt. Das aus dem oberen Reservoir nachfließende Wasser tritt alsbald mit dem Zink in Berührung; da es von diesem in der freien Bewegung gehemmt ist, gelangt es bei allmählicher Entnahme nicht eher an den Boden der Flasche, bevor es seinen Sauerstoff abgegeben hat. —

Zur Bestimmung des Sauerstoffs im Rohgase bedarf es erst der Hinwegnahme des Schwefelwasserstoffs durch Lauge, da dieses Gas bei Gegenwart von Sauerstoff mit alkalischem Pyrogallol eine mehr burgunderrote Färbung hervorbringt.

2. Jodometrische Bestimmung. In Anlehnung an das vorbeschriebene Verfahren bringt Lubberger (Journ. Gasbel. 1898, S. 695) das Gas zur Bestimmung seines Sauerstoffgehaltes innerhalb der Bunte-Bürette mit Alkali und Manganohydrat zusammen, welches zu Manganihydrat oxydiert wird. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Jodkalium kann dann nach der von L. W. Winkler für die Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser angegebenen Methode (Bd. I, S. 817) die freigemachte, dem Sauerstoff äquivalente Jodmenge titrimetrisch mit Natriumthiosulfat gemessen werden[1]).

---

[1]) Verf. hatte diesen Weg zur Sauerstoffbestimmung des Leuchtgases bereits 1897 versucht, ohne jedoch zu einem befriedigenden Resultat zu gelangen; vergl. Journ. Gasbel. 1897, S. 354.

Für den Versuch sind die folgenden Flüssigkeiten erforderlich: a) Jodkaliumlösung (10 g $NaOH$, 35 g Seignettesalz, 8,5 g KJ, gelöst zu 300 ccm); b) Manganlösung (10 g $MnCl_2$, gelöst zu 100 ccm); c) $^1/_{100}$ N.-Thiosulfatlösung (2,48 g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, gelöst zu 1 l; d) sauerstofffreies Wasser (nach der vom Verf. S. 613 gegebenen Vorschrift).

Die Abmessung des Gases in der Bürette, etwa 100 ccm, kann in der gewöhnlichen Weise geschehen. Man saugt nun das Sperrwasser wieder von unten fort und läßt hier 3 ccm der Jodkaliumlösung in die Bürette eintreten; vom Trichteraufsatz aus führt man ferner 1 ccm der Manganlösung ein. Nun wird 10 Minuten lang heftig geschüttelt, so daß die Flüssigkeit durch die ganze Bürette geschleudert wird. Dann läßt man von unten 1 ccm konzentrierte Salzsäure einsteigen und schwenkt um. Etwaiger Sauerstoffgehalt des Gases wird jetzt schon qualitativ angezeigt durch Gelbfärbung von ausgeschiedenem Jod. In der sauren Flüssigkeit wird weiteres Jod durch Sauerstoff nicht mehr frei gemacht. Man spült den Büretteninhalt vollkommen in ein Becherglas, durch Nachwaschen vom Aufsatztrichter aus, fügt Stärkekleister hinzu und titriert mit $^1/_{100}$ N.-Thiosulfatlösung bis zum Verlöschen der Blaufärbung. Von dem Ergebnis der Titration sind erfahrungsgemäß 0,3 ccm in Abzug zu bringen. Es bezeichnet nun jedes ccm Thiosulfat 0,12 Volumprozent Sauerstoff, wenn man 100 ccm Gas zum Versuch genommen hatte.

Druck und Temperatur können bei der Kleinheit der Beträge außer acht gelassen werden.

Zur Sauerstoffbestimmung im Rohgas bedarf es auch bei dieser Methode erst der Hinwegnahme des Schwefelwasserstoffs.

Nach den Beleganalysen sind die auf solche Weise erhaltenen Resultate ebenso genau wie nach der Methode des Verfassers.

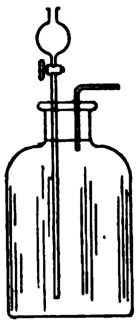
e) Kohlensäure. Außer der volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure in Gasgemischen mittels der zur Gesamtanalyse dienenden Apparaturen kommen noch hauptsächlich zwei Wege in Betracht, deren einer zur genaueren Bestimmung des Kohlensäuregehaltes im Straßengas führt, während der andere die rasche Ermittelung des Gehaltes im Rohgas zum Ziele hat.

1. Titrimetrische Bestimmung im Straßengas. Die gewöhnlichen volumetrischen Methoden gestatten eine sehr genaue Ermittelung des Kohlensäuregehaltes im Gase nicht, insbesondere bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit, wegen der erheblichen Löslichkeit des Benzoldampfes in Wasser und den Absorptionsmitteln, ein Umstand, der das Resultat der Bestimmung von Kohlensäure stets zu hoch, dasjenige von schweren Kohlenwasserstoffen stets zu niedrig ausfallen läßt. Namentlich in Rücksicht auf die Ermittelung des wahren Gehaltes an

schweren Kohlenwasserstoffen erscheint daher eine exakte Bestimmung der Kohlensäure, deren genaue Kenntnis ihrerseits ja auch von Interesse ist, oft geboten. Die volumetrische Analyse über Quecksilber kann hier noch nicht das Höchste leisten; auch die geringsten Mengen Lauge als Absorptionsflüssigkeit vermögen namhafte Mengen Benzoldampf zu verschlucken (1 Vol. Wasser absorbiert beiläufig 10 Vol. Benzoldampf).

Äußerst genau bestimmt Verfasser die Kohlensäure in einem abgeschlossenen Gasvolum von bekannter Größe mittels titrierter Barytlauge und Zurückmessen des Überschusses mittels $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure (vergl. Bd. I S. 913). — Eine etwa 2 l fassende Flüssigkeitsflasche wird mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen versehen, durch dessen eine Bohrung ein Knierohr führt, das gegen einen Glasstöpsel leicht ausgewechselt werden kann, während die andere einen Tropftrichter von etwa 50 ccm Inhalt trägt, dessen Abflußröhre bis fast an den Boden der Flasche reicht (Fig. 106). Der Inhalt der Flasche wird mit Wasser austariert, bei eingestecktem Glasstöpsel (an Stelle der Knieröhre) und unter Füllung der Tropfröhre bis zum Hahn des Trichters.

Fig. 106.



Vor dem Versuch gibt man in die Flasche, falls dieselbe trocken ist, 3 Tropfen Wasser, um sicher zu sein, daß man das Gas in gesättigtem Zustand zur Abmessung bringt. Zur Füllung mit Gas zieht man einen an die Leitung angeschlossenen Gummischlauch mit dem freien Ende über die Einfüllöffnung des Tropftrichters und leitet nun mehrere Minuten lang Gas durch die Flasche. Die Verdrängung der Luft geht rascher von statten, wenn man die Flasche in umgekehrter Lage in ein Stativ spannt. Zum Schlusse zieht man unter noch fortdauerndem Hindurchleiten von Gas das Kniestück ab und steckt dafür den Glasstöpsel in die Bohrung des Gummistopfens. Sodann dreht man den Hahn des Tropftrichters zu und hebt die Verbindung mit dem Gummischlauch auf. Durch kurzes Lüften des Trichterhahns stellt man innerhalb der Flasche Atmosphärendruck her; dieser, sowie auch die Temperatur des Versuchsraumes sind aufzuschreiben.

Man gibt jetzt in den Tropftrichter etwas Phenolphtaleinlösung und mittels Pipette 50 ccm Barytlauge (20 g Ätzbaryt in 1 l Wasser gelöst) von bekanntem Titer, die man sofort durch Öffnen des Hahnes in die Flasche fließen läßt unter Nachspülen mit Wasser, wobei man darauf zu achten hat, daß die Abflußröhre des Tropftrichters immer gefüllt bleibt. Es lassen sich so bequem gegen 200 ccm Flüssigkeit in die Flasche bringen, da einerseits die Kohlensäure rasch absorbiert wird

und so etwa für 100 ccm Platz geschaffen ist, während andererseits dank der Druckhöhe der Wassersäule im Abflußrohr des Tropftrichters das Gas zusammengepreßt wird. Man verteilt nun die Flüssigkeit in der Flasche durch gelegentliches Umschütteln zur Beförderung der Kohlensäure-Absorption; nach 10 Minuten kann die Reaktion als beendet betrachtet werden. Der Trichterhahn wird geöffnet, der Gummistopfen gelüftet und mit Wasser abgespritzt, um anhaftende Barytlauge in die Flasche zurückzubringen, die an den Wänden sitzende Flüssigkeit noch zusammengespült und nun ohne Verzug in der Flasche selbst mit $^1/_{10}$ N.-Oxalsäurelösung und Phenolphtalein titriert.

Während der Zeit der Absorption hatte man in gleicher Weise den Titer von 50 ccm der Barytlauge festgestellt. Der Unterschied n von beiden Messungen zeigt also den Laugenverbrauch nach ccm $^1/_{10}$ N. Es entspricht nun 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge 0,0022 g CO_2 oder 1,126 ccm CO_2 bei 0° C. und 760 mm Druck, feucht[1]). Bezeichnet man nun den Inhalt der Flasche mit v, so ist der Kohlensäuregehalt, unter Berücksichtigung der Reduktion auf Normalvolum (vergl. S. 577)

$$\text{Volumprozent } CO_2 = \frac{\dfrac{n . 1{,}126 . 100}{b . 223}}{\dfrac{v}{760\,(273+t)}} = \underbrace{\frac{1{,}126 . 100 . 760}{273 . v}}_{\text{Konstante}} \times \underbrace{\frac{n\,(273+t)}{b}}_{\text{Variante}}$$

Wenn also v ein für allemal ausgemessen ist, so kann man für den ersten Teil des Ausdrucks eine einfache konstante Zahl in Rechnung setzen.

2. Volumetrische Bestimmung nach Rüdorff. Sowohl im Straßengas, hauptsächlich aber im Rohgas wird die Kohlensäure häufig mittels des von Rüdorff[2]) angegebenen Apparates gemessen, namentlich in Rücksicht auf die einfache Hantierung desselben, welche auch dem in Gasanalysen nicht Geübten keine Schwierigkeiten bereitet. Die Anwendung eines großen Gasvolumens (1 l) gestattet außerdem genauere Beobachtung der zur Absorption gelangten Volumina, als die gewöhnlichen Methoden der volumetrischen Gasanalyse, bei welchen nur 100 ccm Gas in Untersuchung genommen zu werden pflegen.

Das dem umstehend abgebildeten Apparat, Fig. 107, zu Grunde liegende Prinzip beruht darauf, daß in der Flasche *G* von bekanntem

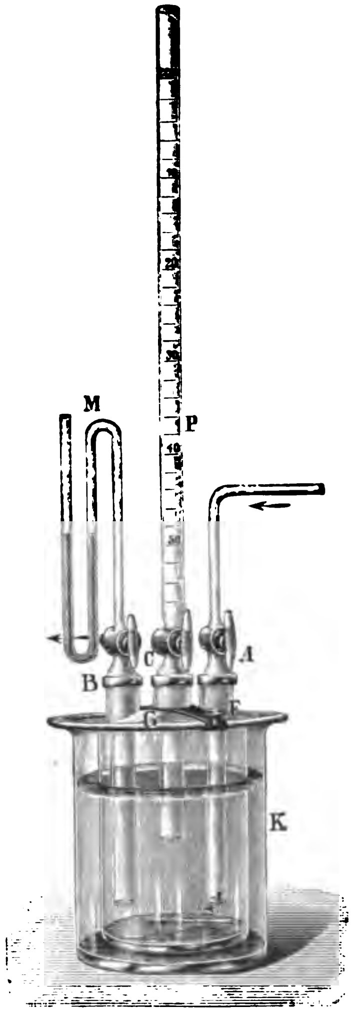
---

[1]) 1 l CO_2 wiegt trocken bei 0° C. und 760 mm Druck 1,966 g; somit entsprechen 0,0022 g unter den nämlichen Verhältnissen 1,119 ccm CO_2. Da die Tension des Wasserdampfes bei 0° C. 4,57 mm beträgt, so nimmt dieses Volumen durch Sättigung mit Wasserdampf den Raum $1{,}119\ \frac{760+4{,}57}{760} = 1{,}126$ ccm ein.

[2]) Journ. Gasbel. 1865, S. 258; Polytechn. Journ., 178, S. 448; Ber. d. d. chem. Ges., 18, 180; Cl. Winkler, Industriegase, 2, 116; Muspratt, Chemie, IV. Aufl., Bd. 3, 1154.

Inhalt das zu untersuchende Gas unter Atmosphärendruck abgesperrt wird, während man die Kohlensäure durch Kalilauge absorbiert; diese läßt man aus der aufgesetzten Bürette *P* in solcher Menge in die Flasche fließen, daß der verschwundene Raum durch die Flüssigkeit wieder ersetzt wird, d. h. daß der Druck in der Flasche sich nicht ändert. Die in der Bürette gemessene Flüssigkeitsmenge gibt also das Volumen der absorbierten Kohlensäure an.

Fig. 107.



Bei dem ganz aus Glas gefertigten Apparat trägt die Absorptionsflasche *G* drei Hälse mit der Gaszuführung *A*, der Bürette *P* und der Ableitung *B*, welche Teile in die Hälse eingeschliffen und herausnehmbar sind. *A* und *P* sind mit einfachem Glashahn versehen, *B* mit Schwanzhahn, dessen Querbohrung eine Verbindung des Flascheninhalts mit dem Wassermanometer *M* gestattet, während die Winkelbohrung nach außen führt und entweder das Manometer oder, bei 180° Drehung, die Flasche mit der Außenluft in Verbindung setzt. Die Flasche *G* kann mittels Klemmfeder *F* in ein größeres Gefäß *K* gespannt werden, das zur Einhaltung gleichmäßiger Temperatur mit Wasser gefüllt wird. Wo es sich um die Untersuchung von Rohgas handelt, muß erst Schwefelwasserstoff und Ammoniak, von welchen ersteres Gas vollkommen, das letztere großenteils gleichfalls zur Absorption gelangen würde, entfernt werden; es geschieht dies am besten durch Waschen des Gases mit schwach essigsaurer Auflösung von Bleiacetat, die sich in zwei Absorptionsflaschen vorgelegt findet. Die Füllung des Apparates mit Gas erfolgt, nachdem alle Schlüsse mit Talg gedichtet sind, durch Einleitung bei *A*, während die Luft durch Schwanzhahn bei *B* nach außen gedräng wird. Hahn *C* ist vorerst geschlossen. Nach etwa 10 Minuten dauerndem Hindurch-

leiten wird zunächst der Schwanzhahn um 180° gedreht, so daß jetzt das Manometer mit der Außenluft kommuniziert. Sodann wird auch Hahn *A* geschlossen und die Verbindung mit der Gasleitung unterbrochen. Bringt man jetzt den Schwanzhahn *B* in die auf der Zeichnung gegebene Stellung, so wird das mit Wasser gefüllte Manometer *M* einen in der Flasche noch vorhandenen Überdruck anzeigen; man beseitigt diesen durch rasches Umdrehen des Hahnes, wobei der Gasüberschuß nach außen entweichen kann; man lüftet so oft, bis das Manometer bei senkrechter Stellung des Hahnschlüssels wieder Atmosphärendruck anzeigt. Der Wasserstand in den beiden Rohrschenkeln darf sich auch bei längerer Beobachtung nicht ändern. Nun läßt man aus der, in $^1/_5$ ccm geteilten und bis zur Nullmarke gefüllten Bürette durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes Kalilauge in die Flasche fließen, wobei man das Manometer stets im Auge hat. Anfangs wird dasselbe eine Druckvermehrung anzeigen, die jedoch rasch verschwindet, indem die Kohlensäure des Gases verschluckt wird. Man läßt die Lauge in dem Maße zufließen, als die Absorption voranschreitet, so daß sich der Stand im Manometer nicht wesentlich ändert. Gegen Schluß wartet man einige Minuten, bis keine weitere Volumen- bezw. Druckabnahme mehr stattfindet; man kann auch die Absorption beschleunigen durch vorsichtiges Schwenken der Flasche, die man zu diesem Zwecke an den beiden äußeren Hälsen anfaßt und aus dem Kühlgefäß herausnimmt. Ist die Reaktion beendet, so läßt man noch ebenso viel Flüssigkeit aus der Bürette in die Flasche fließen, daß Atmosphärendruck wiederhergestellt ist. Man liest ab und bezieht das Ergebnis der verbrauchten ccm Flüssigkeit auf den Gasinhalt der Flasche, wodurch man den Kohlensäuregehalt erfährt.

Es werden Apparate geliefert von genau 1130 ccm Flascheninhalt, mit einer Tabelle, aus welcher die den verbrauchten ccm Kalilauge entsprechenden Kohlensäuregehalte in Volumprozent direkt abgelesen werden können (1 ccm Flüssigkeit = 0,0885 Proz. CO_2). Es bedeuten also hier z. B. 18 ccm verbrauchte Lauge 1,593 Proz. Kohlensäure. — Der Apparat ist noch mannigfacher Anwendung zur technischen Gasuntersuchung geeignet. Im übrigen ist die Methode mehr interessant als praktisch.

f) Schwefelwasserstoff. Im S t r a ß e n g a s soll Schwefelwasserstoff, dessen vollkommene Entfernung aus dem Rohgas mittels Reinigungsmasse keine Schwierigkeiten macht, nicht vorkommen. Bezüglich der Spuren, in welchen er dennoch gelegentlich auftritt, begnügt man sich gewöhnlich mit dem qualitativen Nachweis[1]) (Leiten von etwa 100 l Gas

---

[1]) In der Regel bestimmt man in Straßengas nur die Gesamtmenge des Schwefels, der namentlich in organischer Bindung (Schwefelkohlenstoff) vorkommt, nach dem weiter unten zu beschreibenden Verfahren.

über Bleipapier); nur in seltenen Fällen wird man dann Anlaß nehmen, seine Menge (gewichtsanalytisch) festzustellen. — Häufiger erfolgt die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes im Rohgase, in welchem er zu 1 Volumprozent vorkommt, und zwar am bequemsten auf titrimetrischem Wege.

1. Gewichtsanalytische Bestimmung mittels Kupfervitriolbimssteins (Fresenius, Quantitative Analyse, VI. Aufl., 1, 505). Zur Herstellung des Absorptionsmittels werden 60 g erbsengroße Bimssteinstücke mit einer Auflösung von etwa 30 g Kupfervitriol unter Umrühren in einer Schale zur Trockne verdampft und dann vier Stunden bei 150° erhitzt. Mit diesem Material wird eine U-Röhre zu $^5/_6$ beschickt, das Ausgangsende als letztes $^1/_6$ jedoch mit Chlorcalcium. — Zur Untersuchung leitet man das Gas behufs vollständiger Trocknung erst durch einen mit Chlorcalcium beschickten Trockenturm und sodann durch die vorher tarierte U-Röhre, in welcher der Schwefelwasserstoff von dem Kupfervitriolbimsstein vollkommen zurückgehalten wird. Die Messung des Gases erfolgt hinter der Absorptionsröhre mittels einer Gasuhr. Nach Hindurchleiten einer größeren Gasmenge — bei Straßengas mindestens 1 cbm — wird das in der Röhre enthaltene Gas durch trockene Luft verdrängt. Sodann stellt man die Gewichtszunahme fest, welche direkt die absorbierte Menge Schwefelwasserstoff bezeichnet. Es entspricht 1 g desselben 681,3 ccm H_2S bei 15° und 760 mm Druck in wassergesättigtem Zustand. —

Bei Untersuchung von Rohgas dürfte dieses Verfahren nur dann befriedigende Resultate liefern, wenn man durch Vorlage eines großen, mit Watte vollgepfropften Trockenturmes den Teer vollkommen zurückhält und durch eine weitere, mit feuchter, glasiger Phosphorsäure beschickte Absorptionsflasche jede Spur von Ammoniak. Dann erst hätte die Vorrichtung zur Gastrocknung, die U-Röhre mit Kupfervitriolbimsstein und der Gasmesser zu folgen.

2. Titrimetrische Bestimmung nach Bunte (Journ. Gasbel. 1888, S. 899; vergl. auch Kast und Behrend, ibid. 1889, S. 159). Für die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Rohgas eignet sich die Abmessung des Gases in der Bunte-Bürette und Titration in derselben durch Jod in vorzüglicher Weise. Zu dem Versuch dient eine Auflösung von 1,0526 g Jod (mit Jodkalium) im Liter, von welcher 1 ccm gerade 0,1 ccm Schwefelwasserstoff bei 15° und 760 mm Druck, feucht, entspricht[1]). Das zu prüfende Gas wird in die vollkommen trockene

[1]) 1,1302 g Jod = 100 ccm H_2S, Normalvolum, $= 100 \frac{(273 + 15)\ 760}{273\ (760 - 12{,}7)}$ bei 15° C., 760 mm, feucht; somit entsprechen 100 ccm H_2S in diesem Zustande $\frac{273\ (760 - 12{,}7)}{(273 + 15)\ 760} \times 1{,}1302 = 1{,}0526$ g Jod. (Vergl. S. 577.)

Bunte-Bürette (vergl. S. 580) gebracht, nötigenfalls durch Hindurchsaugen mittels einer Gummipumpe. Dann entfernt man einen kleinen Teil des Gasinhaltes durch Absaugen, um Raum für das Reagens zu schaffen. Man läßt aus einem untergehaltenen Schälchen zunächst Jodlösung eintreten, so daß die untere Kapillare sowie die Hahnbohrung damit gefüllt ist. Dann läßt man dünne Stärkelösung bis zum untersten Teilstrich (— 10) nachfolgen. Durch allmähliche Hinzugabe neuer Jodmengen und wiederholtes Schütteln bis zur beginnenden Blaufärbung erkennt man den Endpunkt der Reaktion sehr genau ($H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$). Die verbrauchte Jodmenge liest man direkt an der Bürettenteilung ab[1]). Zur Feststellung der angewendeten Gasmenge, die man ja bis jetzt noch nicht kennt, verfährt man nach Schluß der Titration genau so, wie bei allgemein üblicher Anwendung der Bunte-Bürette.

g) Organische Schwefelverbindungen. Außer Schwefelwasserstoff kommen im Leuchtgase noch organische Schwefelverbindungen vor, welche sich bei den vorbeschriebenen Methoden der Bestimmung entziehen, deren Kenntnis aber von einigem Interesse erscheint im Hinblick auf ihr Auftreten im Straßengas, da sie durch die gewöhnliche Eisenoxydreinigung nicht zurückgehalten werden. Als solche Bestandteile sind nachgewiesen: Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid, Rhodanwasserstoff, Merkaptan und Thiophen.

1. Zum qualitativen Nachweis organischer schwefelhaltiger Gase kann man sich nach Ilosvay de Ilosva (Bull. soc. chim. 1890, 714; nach Chem.-Ztg. Rep.) bequem einer im Bunsenbrenner zurückgeschlagenen Flamme bedienen, bei deren niedriger Temperatur (355 bis 360°) eine Umlagerung des Schwefels zu Gunsten von Schwefelwasserstoffbildung stattfindet. Mit Bleiacetat getränktes Papier wird daher über einem solchen Brenner schon innerhalb einer Minute gefärbt, während es zum Nachweis von Schwefelwasserstoff im ursprünglichen Straßengas bedeutend längere Zeit bedarf, sofern dasselbe überhaupt damit verunreinigt ist.

2. Schwefelkohlenstoff bildet weitaus die Hauptmenge der organischen Schwefelverbindungen im Leuchtgas, so daß man oft den gesamten Schwefelgehalt desselben kurzweg als Schwefelkohlenstoff zum Ausdruck bringt.

Der qualitative Nachweis gelingt nach Vogel (Ann. Chem. 1853, S. 369) leicht, wenn man das über Chlorcalcium getrocknete Leuchtgas durch eine Auflösung von Ätzkali in absolutem Alkohol behufs Bildung von äthylxanthogensaurem Kali hindurchleitet:

---

[1]) Die bei der zweiten Jodzufuhr aus der Kapillare verdrängte Stärkemenge, welche als Jod zur Abmessung gelangte, findet ihren Ausgleich durch die erste Füllung derselben Kapillare mit nicht weiter gemessener Jodlösung.

$$CS_2 + KOH + C_2H_5OH = CS < {}^{O.C_2H_5}_{SK} + H_2O.$$

Man destilliert den Alkohol ab, macht mit Essigsäure schwach sauer und fügt etwas Kupfervitriollösung hinzu. Es entsteht bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff eine gelbe Fällung von xanthogensaurem Kupfer.

Noch empfindlicheren Nachweis (auch für qualitative Probe) gestattet die quantitative Bestimmung nach A. W. Hofmann (Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1732). Die Methode beruht auf der Bildung eines wägbaren Additionsproduktes bei der Vereinigung von Schwefelkohlenstoff mit Triäthylphosphin. Letzteres wird in ätherischer Auflösung auf Natronlauge gegossen, die sich in drei Waschflaschen verteilt findet. Das Gas ist mehrere Stunden hindurchzuleiten; es wird hinter dem Apparat mittels einer Gasuhr gemessen. Die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff wird alsbald durch rosarote Färbung der ätherischen Lösung in der ersten Flasche angezeigt; nicht lange danach beginnen sich Krystalle des Additionsproduktes auszuscheiden. Sobald auch der Inhalt der dritten Flasche sich zu röten beginnt, sind die beiden ersten in ihrer Wirkung als erschöpft zu betrachten; der Versuch ist abzubrechen. Die Krystallisation wird auf einem tarierten Filter gesammelt, im Vakuum getrocknet; die Gewichtszunahme wird festgestellt. Es entspricht 1 g der Verbindung $(C_2H_5)_3PCS_2$ = 0,392 g Schwefelkohlenstoff.

3. Kohlenoxysulfid wird nach York Schwartz (Chem.-Ztg. 1888, 1018) indirekt ermittelt, indem man zunächst den Schwefelwasserstoff des Gases in titrierter Jodlösung bestimmt, durch welche das Gas in größerer Menge unter gleichzeitiger Messung geleitet wird. Sodann wird die Flüssigkeit mit Natronlauge versetzt, wobei sich die Reaktion vollzieht:

$$COS + 2KOH = H_2S + K_2CO_3.$$

Nach einigen Minuten säuert man an und bestimmt nun den dem Kohlenoxysulfid entsprechenden Schwefelwasserstoff mit der nämlichen Jodlösung.

h) Gesamtschwefel im Strafsengas. Die Bestimmung einzelner schwefelhaltiger Bestandteile des Gases wird nur ausnahmsweise vorgenommen; sie hat mehr theoretischen Wert und würde für regelmäßige Kontrolle des Gases zu weitläufig sein. Zudem kennt man auch nicht für jeden dieser Bestandteile quantitative Bestimmungsmethoden. Von um so größerem Interesse ist die Kenntnis des gesamten Schwefelgehaltes im Leuchtgas. Bei der Verbrennung des Leuchtgases gelangt der gesamte Schwefel in Form von schwefliger Säure, bezw. Schwefelsäure in die Luft, welche er in hygienischer Beziehung in ungleich

höherem Grade zu verschlechtern vermag, als die gleichzeitig gebildete Verbrennungskohlensäure. Der Gegenwart dieser Oxydationsprodukte des Schwefels ist mit großer Wahrscheinlichkeit auch die nachteilige Wirkung der Gasflamme auf Zimmerpflanzen zuzuschreiben. Außerdem vermag die schweflige Säure durch ihre bleichende Wirkung empfindlichen Farben von Tapeten, Gespinsten, Bildern u. s. f. nachteilig zu werden; endlich befördert die mit Wasserdampf niedergeschlagene Schwefelsäure das Rosten der Eisengegenstände ungemein, während Geräte aus Nickel, Messing (Lampenteile) u. s. w. rasch erblinden; selbst das Glas der Lampenzylinder wird zersetzt und durch einen weißlichen Sulfatanflug unansehnlich. Stoffe, (z. B. Küchenvorhänge) werden durch die sauren Niederschläge rasch zerfressen.

Den größten Schwefelgehalt ergeben im allgemeinen die englischen Gaskohlen, und es haben die geschilderten Nachteile in England dazu geführt, einen bestimmten Gehalt als die höchst zulässige Grenze vorzuschreiben; so gestatten die Londoner Behörden als Höchstgehalt nur 45,77 g Schwefel in 100 cbm Straßengas. Diese Maßnahme hat in jenem Lande die Reinigung des Gases mit Kalk zur Bedingung gemacht, welcher den Schwefelkohlenstoff (neben Schwefelwasserstoff und Kohlensäure) bindet[1]), unter teilweisem Verzicht auf die viel billigere und sonst rationellere Eisenoxydreinigung des Kontinents. Nichtsdestoweniger sind im Londoner Leuchtgas bis 226 g Schwefelkohlenstoff, entsprechend 190 g Schwefel nachgewiesen worden (Pfeiffer, Das Gas, S. 35).

Nach des Verfassers eigenen Beobachtungen enthielt Leuchtgas aus englischen Kohlen 78 bis 90 g, karburiertes Wassergas nur 12 bis 29 g Schwefel in 100 cbm. Die nachteiligen Wirkungen des Kohlengases entsprachen den oben genannten Erscheinungen. Da englische Gaskohlen auch auf dem Kontinent vielfach Verwendung finden, so dürfte auch hier eine sorgfältigere Überwachung des Schwefelgehaltes im Gase, als bisher üblich, für angezeigt erscheinen.

Drehschmidt hat die älteren Methoden der Bestimmung des Gesamtschwefels, insbesondere die in England üblichen, ausführlich beschrieben in Posts Chem.-techn. Analyse (vergl. die Originalquellen in der Fußnote[2]). Er hat in Anlehnung an Evans (l. c.) eine Bestimmungsmethode ausgearbeitet, nach welcher die Verbrennungsprodukte des zu prüfenden Gases durch bromhaltige Pottaschelösung geleitet werden.

---

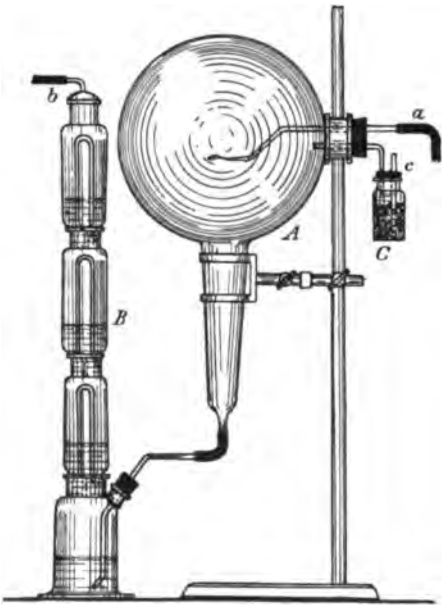
[1]) a) $CaO + H_2S = CaS + H_2O$; b) $CaS + CS_2 = CS_3Ca$.

[2]) Valentin-Tieftrunks Methode: Cl. Winkler, Industriegase, II, 205; Kings Treatise of Coal-Gas, II, 264; Methoden von Letheby: Chem. News 1863, 73; Evans: Schilling, Steinkohlengasbel.; Fairley: Journ. of Gasl. 1886, 1153; Vernon-Harcourt: Journ. of Gasl. 1876, 883.

Man bestimmt dann den Schwefel in der Flüssigkeit gewichtsanalytisch in Form von Baryumsulfat.

In Anlehnung an eine wesentliche Vereinfachung der Apparatur durch Hempel (Gasanalyt. Methoden, III. Aufl., S. 256) hat schließlich Verfasser das Verfahren in die folgende Form gebracht. Der Hals einer Vorlage *A* (Fig. 108) von 20 cm Durchmesser wird vom Glasbläser zu einer Schlauchtülle ausgezogen, um enganschließende Verbindung (Kautschuk) mit den nachfolgenden Absorptionsgefäßen bewerkstelligen zu können. Als solches empfiehlt sich ganz besonders der Absorptionsturm *B* von Ulrich[1]), dessen einzelne Teile durch Glasschliff aufeinandersitzen. Durch einen Gummistopfen am Tubus der Vorlage führt ein Glasrohr *a* mit ausgezogener Spitze, aus welcher das zu prüfende Gas verbrannt werden soll. Die Lage des Flämmchens sei unterhalb der Horizontalebene, welche durch den unteren Rand vom Tubus geht, weil nur so ruhiges Brennen verbürgt werden kann. Durch eine zweite Bohrung des Stopfens führt ein Röhrchen für die Verbrennungsluft, welche durchaus frei von schwefelhaltigen oder sauren Gasen sein muß. Man schließt daher an das knieförmig gebogene, etwas kräftige Röhrchen ein Waschgefäß an, das mit Lauge beschickt wird. Sehr wirksam erweist sich ein gewöhnliches Pulverglas *C* von 100 ccm Inhalt mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, durch dessen eines Loch die Luft durch ein Röhrchen *c* bis zum Boden eingeleitet wird. Das Pulverglas ist bis zur Hälfte mit groben Glasperlen gefüllt und mit nur so viel starker Kalilauge, daß beim Hindurchsaugen eines starken Luftstromes die Perlen wohl dauernd benetzt erhalten werden, aber keine Lauge verspritzt.

Fig. 108.



Zur Beschickung des Absorptionsturmes werden etwa 100 ccm käufliches Wasserstoffsuperoxyd mit $^1/_1$ N. bezw. $^1/_{10}$ N.-Lauge und Methylorange als Indikator genau neutralisiert und sodann in den 4 Abteilungen untergebracht. —

[1]) Zu beziehen von Alex. Küchler & Söhne, Ilmenau.

Das dem Apparat zugeführte Gas wird an einer Gasuhr gemessen. Wenn das Flämmchen entzündet und seine Größe durch Regulieren mittels Schraubenquetschhahns auf etwa 1 cm festgestellt ist, so führt man es in die Glocke der Vorlage ein und saugt nun sofort mittels Wasserstrahlluftpumpe an *b* einen starken Luftstrom durch die ganze Apparatur. Bei genügender Verbrennungsluft muß das Flämmchen deutliche Umrisse bewahren. Man verbrennt etwa 15 l Gas in der Stunde, im ganzen 50 l. Der Schwefelgehalt findet sich als Schwefelsäure in dem Absorptionsturm, und zwar in der Regel nur in den beiden ersten Abteilungen; er kann nach erneutem Hinzufügen von Methylorange (der erstliche Zusatz ist inzwischen zerstört worden) direkt titriert werden mittels $^1/_{10}$ N.-Lauge, von welcher 1 ccm entspricht 160 g S in 1 cbm Gas. — Wurden beispielsweise verbrannt 48,3 l Gas und zur Neutralisation der gebildeten Schwefelsäure gebraucht 17,3 ccm $^1/_{10}$ N.-Na OH, so ist der Schwefelgehalt des Gases $= \frac{17,3 . 160}{48,3} = 57,3$ g S in 100 ccm (Reduktion des Gasvolums kann bei dieser Untersuchung füglich unterbleiben).

i) Ammoniak. Bei der trockenen Destillation der Steinkohle geht der Stickstoff derselben zu einem Bruchteil — etwa nur 10 bis 14 Proz. — in der Form von Ammoniak in das Gas über. Nach Versuchen von Lewis F. Wright (Journ. Gasbel. 1888, S. 273) wurden aus einer Gaskohle mit 1,28 Proz. Stickstoff bei wechselnden Destillationstemperaturen im Mittel 0,34 Proz. Ammoniak (bezogen auf das Kohlengewicht) entbunden, wobei die Höhe der Destillationstemperatur, sofern diese innerhalb der praktisch zulässigen Grenzen sich bewegte, auf die Ammoniakausbeute ohne Einfluß schien. Die Verwendung des Gases zu Leucht- und Heizzwecken erheischt die vollständige Entfernung des Ammoniaks, das zu den verunreinigenden Bestandteilen zu rechnen ist; gleichzeitig schließt seine Abscheidung aus dem Rohgase der Leuchtgasfabrikation, wie auch in neuerer Zeit dem der Kokereien die Gewinnung eines sehr wertvollen Nebenproduktes in sich (s. „Gaswasser", Salmiakgeist und Ammoniumsalze). Demgemäß kommt der Bestimmung des Ammoniakgehaltes im Rohgas die Bedeutung zu, das Ausbringen aus dem Kohlengewicht kennen zu lernen, und dann in viel höherem Grade noch die mit der Zurückhaltung des Ammoniaks belasteten Apparate — insbesondere Wäscher (Scrubber) — auf ihre Wirksamkeit zu überwachen. Man pflegt den Ammoniakgehalt stets in Gramm, bezogen auf 100 cbm gereinigtes Gas, auszudrücken. Es finden sich z. B. im Gase

in der Vorlage	412	g NH_3
vor den Scrubb.	375	- -
nach - -	0,9	- -
- dem Reiniger	Spur.	

Die vom Scrubber bewirkte Absorption betrug also im vorliegenden Falle $\left(\frac{375 - 0.9}{375}\right) 100 = 99,7$ Proz. Bei normalem Betrieb, d. h. bei richtiger Funktionierung der Wäscher, wird die Ammoniakabsorption stets nahezu eine vollkommene sein. Sie kann indessen leicht auf 90, ja selbst 80 Proz. herabsinken, wenn Störungen verschiedener Art eintreten: so bei Überlastung der Apparate durch periodisch gesteigerte Gasproduktion, bei ungenügender Kühlung des Gases[1], bei schlecht verteilter Berieselung der Wäscher, durch abnorme Steigerung der Temperatur des Waschwassers im Sommer oder durch mechanische Störungen im Wäscherbetrieb. Andererseits wird man danach zu trachten haben, daß keine unnötig reichliche Waschung des Gases stattfindet: einmal, um zu starker Verdünnung des Gaswassers vorzubeugen, welche dessen weitere Verarbeitung unökonomisch gestaltet; sodann um die in Wasser leicht löslichen lichtgebenden Bestandteile des Gases, insbesondere Benzoldampf, zu schonen. Die Feststellung der Gaswasserstärke hat also mit der Kontrolle der Wäschertätigkeit durch Bestimmung der Ammoniakabsorption stets Hand in Hand zu gehen; außerdem wird man die Temperatur des Waschwassers, sowie der Kühler und, wenn möglich, die Größe der stündlichen Gasproduktion zu notieren haben.

Im Straßengas soll das Ammoniak nur noch höchstens spurenweise vorhanden sein; es dürfte in der Tat selten vorkommen, daß es daselbst einen Gehalt von 0,2 g in 100 cbm überschreitet. Immerhin verlohnt sich die gelegentliche Kontrolle, da die Anwesenheit von Ammoniak im Leuchtgas in hygienischer Beziehung nicht ganz unbedenklich erscheint. Bei größerem Gehalt im Gase bedingt es, sofern dieses mit rußender Flamme brennt, die Bildung kleiner Mengen von Cyanwasserstoff (Romilly, Compt. rend. LXV). Außerdem bildet es bei der Verbrennung Spuren von salpetriger Säure und Stickstoffoxyd, welche den eigenartigen Geruch der Gasflammen zu bedingen scheinen, wenn solche längere Zeit in einem geschlossenen Raume brennen. Endlich ist von Drehschmidt (Post, Chem.-techn. Analyse, II, 183) darauf hingewiesen worden, daß stark ammoniakhaltiges Gas die Zerstörung der Gasmesser begünstigt, und ferner von Vogel (Bayer. Ind.- u. Gewbl., **21**, 204), daß solches Gas bei Verwendung für Heiz- und Trockenapparate in Zeugdruckereien und Färbereien empfindliche Farben schädigen kann.

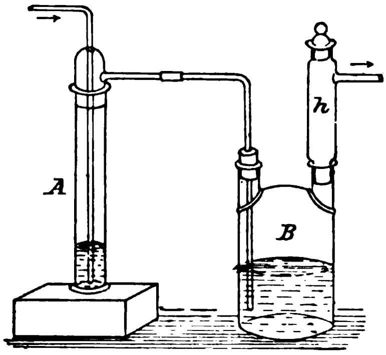
Die Bestimmung des Ammoniaks sowohl im Rohgas als auch im Straßengas erfolgt durch Absorption und Messung mit Säure von bestimmtem Gehalt, durch welche entweder das Gas hindurchgeleitet wird, um nachher gemessen zu werden, oder welche mit einem abge-

---

[1]) Der Ammoniakgehalt des Rohgases vor den Wäschern ist dann höher.

messenen (ruhenden) Gasvolumen zusammengebracht wird. Als Indikatoren eignen sich am besten die Auflösungen von Methylorange (wäßrig, 1 ‰) und Dimethylamidoazobenzol (alkoholisch, 1 : 200). Bei Untersuchung von stark teerhaltigem Rohgas, welches die Absorptionsflüssigkeit braun färbt und die Erkennung des Farbumschlages bei der Titration erschwert, empfiehlt sich Fluorescein, das die Neutralisation der Säure durch Verschwinden der Fluoreszenz anzeigt, was besonders leicht beobachtet werden kann, wenn man das Glas mit der zu titrierenden Flüssigkeit auf einen Bogen schwarzes Glanzpapier stellt. Gegen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff sind die genannten Indikatoren vollständig unempfindlich, so daß es des Auskochens dieser Gase vor dem Zurücktitrieren der überschüssigen Säure nicht bedarf. Rosolsäure in alkoholischer Lösung, gleichfalls als Indikator verwendet, ist nicht ganz unempfindlich gegen die beiden Gase.

Fig. 109.



1. Verfahren nach Tieftrunk[1]). Als Absorptionsflasche dient das beistehend abgebildete (Fig. 109) hohe zylindrische Gefäß *A* mit eingeschliffenem Glasstopfenverschluß, der die Gaseinleitungsröhre und auch einen Stutzen zur Ableitung trägt[2]). Die doppelt tubulierte Flasche *B* enthält Natronlauge oder Bleiacetatlösung, um Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, welcher den die ganze Versuchsanordnung schließenden Gasmesser schädigen könnte. Durch den ersten Tubus mit Gummistopfenverschluß wird das Gas unter Tauchung eingeleitet. Der den Ausgang vermittelnde Tubus trägt mittels Glasschliffes einen zylindrischen Aufsatz *h*, der von oben her durch abnehmbaren Glasverschluß mit Watte beschickt werden kann, die den Zweck hat, Teerdämpfe zurückzuhalten. Diese Vorsicht erscheint nur geboten, wenn Gasproben vor dem Teerscheider genommen werden. Hieran schließt sich eine gewöhnliche Experimentiergasuhr (am besten ein trockener Zähler).

Der Durchgang des Gases wird derart geregelt, daß stündlich etwa 30 bis 40 l Gas die Apparatur passieren. Bei den erheblichen

---

[1]) Winkler, Industriegase, 2, 75, 285 und Journ. Gasbel. 1878, 290.

[2]) Vorzüglich eignet sich zum Auffangen des Ammoniaks die von Drehschmidt angegebene Absorptionsflasche für Cyanbestimmung (s. weiter unten, S. 633, Fig. 111).

Druckschwankungen des Gases innerhalb des Fabrikationssystems bedarf es häufiger Nachregulierung, falls die Gasentnahme hier erfolgt. Soll diese aus den unter Minusdruck stehenden Röhren stattfinden, d. h. vor dem Exhaustor, so bedient man sich an Stelle der Gasuhr eines größeren Aspirators, der zugleich zur Gasmessung benutzt wird.

Je nachdem ein an Ammoniak reiches oder ärmeres bezw. fast davon freies Gas zu untersuchen ist, gibt man in die Absorptionsflasche die folgenden Säuremengen (Salzsäure oder Schwefelsäure) von verschiedener Stärke, unter Hindurchleiten verschiedener Gasmengen:

	Titrierflüssigkeit Menge	Stärke	Gasmenge	1 ccm Titrierflüssigkeit:
A. Rohgas, vor den Scrubbern	25 ccm	$^1/_1$ N.	ca. 60 l	0,01706 g NH_3
B. - nach denselben	10 ccm	$^1/_{10}$ N.	ca. 80 l	0,001706 g NH_3
C. Straßengas	5 ccm	$^1/_{20}$ N.	ca. 100 l	0,000853 g NH_3

Als Beispiel sei angenommen, man hätte zur Kontrolle der Scrubbertätigkeit vor den Apparaten Gas durch 25 ccm $^1/_1$ N.-Schwefelsäure geleitet. Nach dem Versuch wurde die Titrierflüssigkeit in ein Becherglas gespült und mit 2 Tropfen Dimethylamidoazobenzol versetzt. Es mußte bis zum Farbumschlag (rot nach gelb) 7,3 ccm N.-Natronlauge hinzutitriert werden, wonach sich also der Säureverbrauch für die Bindung des Ammoniaks zu $25 - 7{,}3 = 17{,}7$ ccm N.-Schwefelsäure berechnet, entsprechend $\frac{17{,}7 \times 0{,}01706 \times 10000}{65} = 464{,}5$ g NH_3 in 100 cbm Gas.

Gleichzeitig seien hinter den Scrubbern 78 l Rohgas durch 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure geleitet und der Säureverbrauch durch Zurücktitrieren zu 6,3 ccm bestimmt worden; so entspricht dem $\frac{6{,}3 \times 0{,}001706 \times 10000}{78}$ $= 1{,}378$ g NH_3.

Es gelangten demnach von 464,5 g NH_3 zur Absorption $464{,}5 - 1{,}4$ $= 463{,}1$ g; d. i. $\frac{463{,}1 \times 100}{464{,}5} = 99{,}68$ Proz. NH_3.

2. Bestimmung im abgeschlossenen Gasvolum. Verfasser bringt das Gas zur Abmessung in einen großen Scheidetrichter von bekanntem Inhalt, genau wie bei der Bestimmung des Benzoldampfes (S. 608) beschrieben. Nach Ausgleich der Temperatur und Entfernung des Überdrucks kühlt man den Gasinhalt unter der Wasserleitung ab und führt jetzt durch die nach oben gerichtete Abflußröhre 25 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure nebst 1 Tropfen Methylorange ein, unter Nachwaschen mit kleinen Mengen destillierten Wassers. Durch gelegentliches Umschwenken während $^1/_2$ Stunde wird die Absorption befördert. Man spült die Flüssigkeit in ein Becherglas und titriert den Säureüberschuß. Das Verfahren ist nur für Rohgas mit größerem Ammoniakgehalt (vor

den Wäschern) zu gebrauchen, hierfür aber wegen seiner Einfachheit sehr empfehlenswert. — Bezeichnet man den Inhalt des Scheidetrichters mit J, den Säureverbrauch mit n, so ist der Ammoniakgehalt

$$g\ NH_3 \text{ in } 100 \text{ cbm Gas} = n \cdot \frac{0{,}001706 \cdot 1000 \cdot 100}{J} \cdot$$

Wenn J ein für allemal ausgemessen ist, so berechnet sich eine einfache Konstante, mit welcher man nur die verbrauchten ccm Säure zu multiplizieren hat. Ist beispielsweise J = 4,798 l, so entspricht die Konstante dem Wert 35,43 g NH_3 in 100 cbm für jedes ccm Säureverbrauch; wurde letzterer z. B. zu 12,6 gefunden, so ist der Ammoniakgehalt = 35,43 × 12,6 = 446,4 g NH_3 in 100 cbm.

3. Für die Fabrikpraxis bequeme Apparate, die von Tieftrunk (Journ. Gasbel. 1878, 298) und von Knublauch (Journ. Gasbel. 1881, 153) angegeben wurden, verdienen besonders darum Beachtung, weil die Messung auch hier nicht durch die unhandlichen und teuren Gasuhren, sondern durch einfache Aspiratoren vermittelt wird, die ihren Platz in dem Fabrikationssystem dauernd behalten, wodurch die regelrechte Kontrolle wesentlich erleichtert wird. Zur Absorption verwenden die Genannten ein Minimum von titrierter Säure, welche mit Rosolsäure von vornherein schwach gefärbt ist. Durch eine abgemessene Menge derselben wird so viel Gas geleitet, bis Farbenumschlag zu bemerken, d. h. alle Säure verbraucht ist. Des Zurücktitrierens bedarf es also hier nicht; man kann durch Beobachtung der hindurchgeleiteten Gasmenge die Berechnung des Ammoniakgehaltes ohne weiteres ausführen.

Knublauch hat der ganzen Versuchsanordnung solche Abmessungen gegeben, daß man sogar an einer Wasserstandsskala des Aspirators den Gehalt an Ammoniak in 100 cbm Gas direkt ablesen kann. Er wendet die Absorptionssäure in zwei verschiedenen Konzentrationen an; die stärkere, vor den Scrubbern gebrauchte (mit S bezeichnet) wird dargestellt durch Verdünnen von 100 ccm N.-Schwefelsäure auf 4240 ccm. Bezeichnet man mit v die Anzahl Liter des bei der Untersuchung durchgesaugten Gases, so ergibt sich der Ammoniakgehalt aus der Formel $1000 : v = g\ NH_3$.

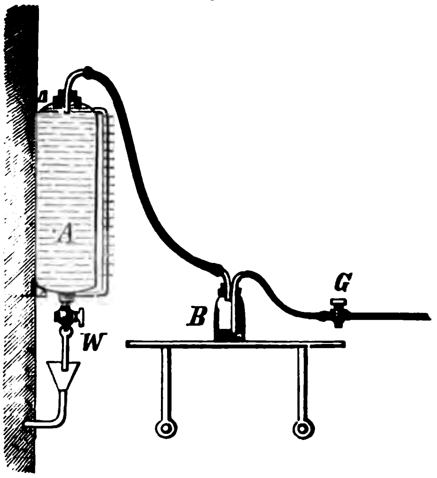
Die zweite, schwächere (mit R bezeichnete) Säure, welche hinter den Scrubbern (vor den Reinigern) zu gebrauchen ist, wird aus der stärkeren Säure durch hundertfache Verdünnung hergestellt. Man hat alsdann $10 : v = g\ NH_3$.

Fig. 111 zeigt die Versuchsanordnung[1]), durch Leitung *G* mit einem Fabrikationsrohr in Verbindung stehend. Um eine Untersuchung des

[1]) E. Leybolds Nachfolger, Köln, liefert die erforderliche Apparatur, bestehend aus 2 Aspiratoren verschiedener Größe, 2 Absorptionsgefäßen, 2 Meßkölbchen von 25 ccm, 2 verschiedenen Schwefelsäuren und Rosolsäurelösung, für 50 M.

Rohgases (vor den Wäschern) zu machen, schaltet man vorerst *B* aus, verbindet die Schläuche mittels eines Stückes Glasrohr, öffnet *G* und *W* und saugt so das in der Leitung stehende Gas fort. Währenddessen gibt man in die Absorptionsflasche *B* 25 ccm der dem Apparat beigegebenen Säure S (Scrubber) und färbt dieselbe mit Rosolsäurelösung stark gelb. Nachdem der Aspirator von neuem, jetzt bis zum Nullpunkte, gefüllt ist, wird *B* eingeschaltet. Man öffnet zuerst *G*, dann *W* und saugt das Gas (zweckmäßig etwa 1 Liter in 3 Minuten) durch die Schwefelsäure. Ist die Endreaktion (das plötzliche Rotwerden der Flüssigkeit) eingetreten, so schließt man rasch *W*, dann *G* und liest den Wasserstand in A ab. War das Wasser beispielsweise bis zur Marke 200 abgeflossen, so beträgt der Ammoniakgehalt 200 g in 100 cbm Rohgas.

Fig. 110.



Falls sehr viel Ammoniak vorhanden sein sollte (mehr als 300 g), so wiederholt man den Versuch unter Anwendung von 50 ccm Säure. Das Ergebnis der Ablesung ist dann zu verdoppeln.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes im Rohgas nach den Wäschern verwendet man 25 ccm der ebenfalls dem Apparat beigegebenen Säure R (Reinigung) und gebraucht den kleineren Aspirator. Ist mehr Ammoniak als 20 g vor der Reinigung vorhanden, was bei mangelhafter Kondensation der Fall sein kann, so verfährt man so, wie schon oben angegeben, d. h. man legt z. B. 50 ccm der Säure R vor und verdoppelt das Ergebnis der Ablesung.

4. Zur Prüfung des Straßengases wird von S. Elster, Berlin, eine Gasuhr in den Handel gebracht, welche nach Passieren von 100 l den weiteren Zufluß selbsttätig unterbricht. Dem Apparat wird ein Absorptionszylinder und gestellte dünne Säure, die mit Rosollösung gefärbt ist, nebst einer 1 ccm-Pipette beigegeben. —

Übrigens bleibt die titrimetrische Bestimmung so kleiner Mengen Ammoniak, wie solche im Straßengas vorkommen, eine etwas unsichere Sache. Der Säureverbrauch erhebt sich häufig nicht über 0,1 ccm $^1/_{20}$ N.-H_2SO_4. Verfasser bedient sich daher eines viel zuverlässigere Ergeb-

nisse liefernden kolorimetrischen Verfahrens, das sich an die Bestimmung kleiner Mengen von Ammoniak im Trinkwasser (nach Frankland und Armstrong) anlehnt:

In eine Peligotsche Röhre kleinster Nummer bringt man so viel destilliertes, ammoniakfreies Wasser, daß dasselbe eben in den beiden Schenkeln der Röhre ansteht, ohne dem Gasdurchgang zu großen Widerstand entgegenzusetzen. Dann fügt man 1 Tropfen konz. Schwefelsäure (ammoniakfrei) und 1 Tropfen Alkohol hinzu; letzteren, um gelindes Schäumen der Flüssigkeit zu bewirken, was für die Absorption von Vorteil ist. Man verschließt jetzt die beiden Schenkel mittels durchbohrter reiner Gummistopfen, durch welche je ein Knierohr führt, und schaltet sie damit zwischen Gasleitung und Gasuhr ein. Das Hindurchleiten des Gases kann leicht überwacht und geregelt werden durch Beobachtung der Flamme eines Einlochbrenners, der von dem die Gasuhr verlassenden Gase gespeist wird. Bei einer Flammenhöhe von 4 cm passieren ungefähr 18 l Gas die Stunde. Nach Beendigung des Versuches spült man den Inhalt der Absorptionsröhre in ein 200 ccm-Meßkölbchen mit ammoniakfreiem, destilliertem Wasser und füllt bis zur Marke auf. — Diese Flüssigkeit wird nun auf die an anderer Stelle (Bd. I, S. 801) beschriebene Art mittels Nesslerschen Reagens kolorimetrisch auf Ammoniak geprüft. Zu einem Vorversuch entnimmt man erst 50 ccm mittels einer Pipette in den Kolorimeterzylinder und verdünnt daselbst mit 50 ccm ammoniakfreiem Wasser. Dann erfolgt der Zusatz von 1 ccm Nesslerschem Reagens. Ist die eintretende Tönung heller als diejenige einer Vergleichsflüssigkeit mit 0,1 mg Ammoniak, so verwendet man zum Hauptversuch 100 ccm der Flüssigkeit; sollte sie jedoch (was seltener der Fall sein dürfte) dunkler sein, so ist ein Bruchteil — 40 bis 10 ccm — auf 100 zu verdünnen und zu prüfen.

Man fand z. B., daß 82 ccm der Flüssigkeit mit Nesslerschem Reagens dieselbe Färbung zeigten, wie 100 ccm Vergleichsflüssigkeit mit 0,05 mg NH_3; die Gesamtmenge (200 ccm), entsprechend 100 l Gas, enthält somit $\frac{0{,}05\,.\,200}{82} = 0{,}122$ mg NH_3; bezogen auf 100 cbm Gas $= 0{,}122$ g NH_3.

Die Methode liefert gute Resultate, wenn man sich hinsichtlich der Reinheit der Reagentien in der nämlichen Weise versichert hat, wie es für die Ammoniakbestimmung im Wasser Vorschrift ist: 100 ccm des destillierten Wassers versetzt man mit 1 Tropfen Schwefelsäure, 1 Tropfen Alkohol und 1 ccm Nesslerschem Reagens; auch nach längerer Beobachtungszeit darf sich nicht die geringste Gelbfärbung zeigen.

Auf kolorimetrischem Wege können in 100 cbm Gas etwa 0,025 g Ammoniak noch mit Sicherheit bestimmt werden (bei Titration gibt 0,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure erst 0,065 g NH_3 zu erkennen). Verfasser

konstatierte mit Hilfe dieses empfindlichen Verfahrens bei mehrfachen Prüfungen von Straßengas das Fehlen jeglicher Spur von Ammoniak.

k) Cyan. Ein kleiner Teil vom Stickstoffgehalt der Gaskohle, beiläufig bloß 2 bis 3 Proz. desselben, geht bei der trockenen Destillation in das Gas in Form von Cyan nebst seinen Verbindungen über; es treten auf neben freiem Dicyan und Cyanwasserstoff: Cyanammonium, Cyanmethyl, Schwefelcyanwasserstoff, Cyansulfid, Schwefelcyanammonium. Ein kleiner Teil geht schon bei der Kondensation in der Vorlage, den Kühlern und Wäschern in das Gaswasser über; doch nicht so viel, wie bei der Wasserlöslichkeit dieser Verbindungen zu erwarten wäre, weil durch die Gegenwart von viel Kohlensäure stets wieder Cyanwasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Das Cyan kommt daher, wie Verfasser (Journ. Gasbel. 1898, 69) nachgewiesen hat, im Gaswasser überhaupt nur in Form von Rhodanwasserstoffsäure (0,13 Proz.) und von Ferrocyanwasserstoffsäure (0,05 Proz.) vor. Die Hauptmenge wird von der Eisenoxydmasse in den Reinigerkästen zurückgehalten; doch verbleibt ein namhafter Teil im Straßengas. Leybold (Journ. Gasbel. 1890, 336) fand die nachfolgenden Mengen Cyanwasserstoff, berechnet als Cyan, in 100 cbm Gas:

In der Vorlage	256,1 g
Nach der Kühlung	246,5 g
- dem Wäscher	242,4 g
- dem 1. Reiniger	126,8 g
- - 2. -	80,2 g
- - 3. -	59,3 g
Im Behältergas	39,7 g

	abgeschieden in Proz.	
Durch Kühlung	8,76	
- Waschung	1,62	
- 1. Reiniger	45,09	Reinigung 71,45 %
- 2. -	18,20	
- 3. -	8,16	
- Behälter	7,67	
Verbleibt im Gas	15,50	

Eine ähnliche Verteilung haben auch Drehschmidt (Journ. Gasbel. 1892, 269) und Bärenfänger (ebd. 1904, 389) festgestellt. Die Cyanmengen im Leuchtgas sind also, wenn man die gleichzeitig auftretenden Ammoniakmengen ins Auge faßt (vergl. S. 625), keineswegs geringfügige. Sie gewinnen erhöhte Bedeutung durch den erheblichen Handelswert des Stickstoffes in seiner Bindungsform als Cyan, der das 5 bis 6-fache gegenüber dem Stickstoffwert der Ammoniumverbindungen beträgt.

Die Bestimmung des Cyangehaltes im Rohgase kann dazu dienen, wie schon aus der kleinen Tabelle über den Verbleib des Cyans hervorgeht, um die Reinigertätigkeit zu überwachen im Hinblick auf die Gewinnung des wertvollen Bestandteiles, der die Eisenoxydreinigung erst recht lohnend gestaltet. Leider gelingt es mittels der heutigen Reinigungsverfahren nicht (vergl. Chem.-Ztg. 1904, Repert. S. 100), sämtliches Cyan aus dem Rohgase zu gewinnen. Die Mengen, welche durch Fortführung im Leuchtgase verloren gehen, berechnete z. B. Drehschmidt (Journ.

Gasbel. 1892, 268) für die Berliner Gasanstalten dem Werte nach auf jährlich etwa 43000 M.

Während also die Prüfung des Rohgases in den einzelnen Abteilungen des Fabrikationssystems über den Verbleib des Cyans Aufschluß gibt, erfährt man durch Bestimmung des Cyans im Straßengas einerseits die für die Nutzbarmachung verloren gegangene Menge, andererseits die derselben Menge entsprechende Verunreinigung des Leuchtgases. Hier macht sich allerdings der Mangel der Analyse bemerkbar, daß man Cyan und Cyanwasserstoff nicht quantitativ auseinanderhalten kann. Denn während freies (Di-)Cyan ungiftig ist und einen hygienisch völlig einwandfreien Bestandteil des Leuchtgases ausmacht, muß die Anwesenheit von Blausäure um so bedenklicher erscheinen, als dieser Bestandteil die Giftigkeit des Leuchtgases, welche im wesentlichen durch den Kohlenoxydgehalt bedingt wird, jedenfalls erhöht.

Fig. 111.



Zum qualitativen Nachweis von Cyanwasserstoff (nach Kunz-Krause, Zsch. angew. Chem. 1901, 652, auch von freiem Cyan) dienen wäßrige Kupfersulfatlösung (1 : 1000) und frisch bereitete Guajakharztinktur (3 Proz.), mit welchen Flüssigkeiten man nacheinander Filtrierpapierstreifen tränkt. Dieses Reagenspapier wird z. B. von Leuchtgas blau gefärbt. Seine außerordentliche Empfindlichkeit kann nach des Verfassers Beobachtung für den Nachweis kleinster Gasausströmungen vorzügliche Dienste leisten.

Die quantitative Bestimmung des gesamten Cyans im Rohgas wie im Straßengas erfolgt auf ein und dieselbe Art. Die zuerst von Gasch (Journ. Gasbel. 1890, 215) angebahnte Methode lehnt sich im wesentlichen an das Knublauchsche Verfahren der „nassen Cyanwäsche“ an, indem das Gas durch Kalilauge geleitet wird, die Eisenoxydulhydrat suspendiert enthält, welches das Cyan quantitativ bindet unter Bildung von Ferrocyankalium[1]), das dann weiter auf die eine oder die andere Art bestimmt wird.

Die Versuchsanordnung zur Absorption besteht nach Drehschmidt in zwei hintereinander geschalteten Absorptionszylindern von besonderer Gestalt, wie durch Fig. 111 veranschaulicht ist, mit angeschlossener Gasuhr und, wenn der Gasdruck allein zur Überwindung

[1]) Die von früheren Autoren empfohlene Absorption mittels Kalilauge allein führt leicht zu unzulänglichen Ergebnissen, weil nach Sättigung der Lauge mit Kohlensäure, die ja Hand in Hand geht, Cyanwasserstoffsäure wieder ausgetrieben wird. Die Bindung an Eisen ist jedoch eine feste, auch bei Übersättigung der Lauge mit Kohlensäure.

der Widerstände nicht genügt, einer Wasserstrahlluftpumpe. In den ersten Zylinder bringt man 15 ccm Ferrosulfatlösung (1 : 10) und 15 ccm Kalilauge (1 : 3), in den zweiten 5 ccm Ferrosulfat, 5 ccm Kalilauge und 20 ccm Wasser. Das zu untersuchende Gas wird in einer Menge von etwa 70 l die Stunde hindurchgeleitet; im ganzen bringt man 100 l zur Abmessung. Die erste Flasche absorbiert die Hauptmenge des Cyans; selbst bei gesteigerter Durchgangsgeschwindigkeit werden bis auf etwa $1/_2$ Proz. der Gesamtmenge in derselben zurückgehalten. Die Cyanbestimmung in der Absorptionsflüssigkeit erfolgt, wo es nur auf vergleichende Versuche ankommt, nach dem von Drehschmidt hierfür bezeichneten Verfahren nach Bd. I, S. 567. — Einfacher und genauer gestaltet sich die Bestimmung nach dem weiter unten für Prüfung von Cyanschlamm (unter VIII, c) angegebenen Destillationsverfahren nach Feld.

l) Naphthalin. Obwohl dieser Bestandteil des Leuchtgases eine höchst untergeordnete Rolle spielt hinsichtlich der geringfügigen Mengen, in welchen er vorkommt, so bildet er doch eine unter Umständen sehr lästige Verunreinigung, weil sich der Naphthalindampf nach Unterschreitung des Sättigungspunktes in großen Krystallblättern ausscheidet und dadurch zu Verstopfungen der Leitungsröhren Anlaß gibt. Diese nachteiligen Erscheinungen haben einige Gasanstalten zur Waschung des Rohgases mittels Anthracenöls geführt, und es kann also die Bestimmung des Naphthalins im Gase zur Prüfung der betreffenden Apparate auf ihre Wirksamkeit benutzt werden.

Bestimmung mittels Pikrinsäure nach Colman und Smith (Journ. Gasbel. 1900, 236 und 1903, 113). Das Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft der Pikrinsäure, mit Naphthalin eine ziemlich beständige krystallinische Verbindung $C_{10}H_8 . C_6H_3N_3O_7$ (Schmelzp. 147°) einzugehen, welche in wäßriger Pikrinsäurelösung kaum löslich ist. Demgemäß leitet man das Gas durch Waschflaschen mit kalt gesättigter Pikrinsäurelösung, deren Gesamtmenge und Titer gegen $^1/_{10}$ N.-Lauge und Methylorange man in besonderem Versuche festgestellt hatte. In der Regel genügt einmalige Waschung. Die Doppelverbindung scheidet sich krystallinisch ab; es empfiehlt sich aber zur Vereinigung der letzten Anteile, das Reaktionsprodukt (Niederschlag samt Flüssigkeit) in einem geschlossenen Kolben noch etwas zu erwärmen und dann einige Zeit der Ruhe zu überlassen. Dann wird filtriert und ein Teil der Flüssigkeit titriert, zur Ermittelung des Minderverbrauches an $^1/_{10}$ N.-Lauge gegen die erste Titration. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entspricht 0,0128 g Naphthalin.

Die Messung des Gases erfolgt hinter den Absorptionsapparaten mittels Gasuhr. Man läßt stündlich etwa 20 bis 25 l Gas passieren, im ganzen etwa 400 l. Bei Rohgasuntersuchungen muß das Ammoniak durch

Oxalsäurelösung zurückgehalten werden. — Für gekühltes und reines Gas soll das Verfahren genau sein.

m) Teerdampf. Von sämtlichen verunreinigenden Bestandteilen des Rohgases gelangt der Teerdampf durch Verdichtung auf physikalischem und mechanischem Wege am ehesten zur Abscheidung, der Hauptmenge nach schon in der Vorlage, dann in den Kondensatoren und dem durch Flächenwirkung tätigen Teerabscheider („Pelouze"); immerhin werden die feinen Teernebel auch bei normalem Betrieb noch weiter durch das Apparatensystem getragen, sie passieren demgemäß zum Teil die Wäscher, werden aber dann in der Reinigungsmasse infolge deren vorzüglicher Filtrationswirkung fast bis auf die letzte Spur zurückgehalten. Dies ist allerdings die Aufgabe der Masse nicht, die durch Beschmutzung mit Teer frühzeitig für ihre eigentlichen Zwecke im Gasanstaltsbetriebe unbrauchbar und dem Fabrikanten bei der weiteren Verarbeitung auf Cyanverbindungen etc. zur Last wird. Vielmehr soll das Rohgas schon nach Verlassen des Teerabscheiders bezw. der Wäscher sich eines möglichst großen Prozentsatzes vom gesamten Teer entledigt haben. Die Prüfung des Rohgases insbesondere an dieser Stelle auf Teerdämpfe kann also über die Wirksamkeit des gesamten Reinigungssystems wertvolle Aufschlüsse erteilen. — Im Straßengas wird man kaum auf Teerdämpfe zu fahnden haben, wennschon diese in Spuren stets darin enthalten sind und den spezifischen Gasgeruch hauptsächlich bedingen. Schädlichkeiten ernsterer Art hat ihr Vorkommen hier nicht im Gefolge, wenn man von den angeblichen Störungen des Pflanzenwachstums durch (Rohrbrüchen entströmendes) Gas absieht, welche nach Freitag[1]) lediglich den Teerbestandteilen zur Last zu legen wären.

Qualitativ prüft man auf die Anwesenheit von Teerdämpfen im Rohgas, indem man ein weißes Blatt Papier gegen das aus kleiner Öffnung ausströmende Gas hält. Die getroffene Stelle wird z. B. vor dem Teerwäscher sogleich braun bis schwarz, hinter demselben erst nach langer Zeit.

Im Straßengas lassen sich Teerbestandteile nach dem Verfasser durch Diazobenzolsulfosäure (1 Kryställchen in 10 ccm Wasser aufgelöst) leicht nachweisen.

Quantitative Bestimmung nach Tieftrunk (Winkler, Industriegase, II, 51). Die Methode beruht auf der Waschung des Gases in Alkohol, welcher den Teer zurückhält, und Wägen des vom Alkohol durch Filtration und Trocknung befreiten Teeres. — Der Absorptionszylinder *a* (Fig. 112) hat eine Messingfassung, mit welcher der aufge-

[1]) Journ. Gasbel. 1870, 33; vergl. auch Pfeiffer, Vegetationsschäden durch Gasausströmungen, ibid. 1898, 137.

schliffene und mit etwas Talg befettete Deckel *b* durch Klemmschrauben *k* luftdicht verbunden werden kann. An dem Eingangsrohr *c* hängt vermittels eines Gummischlauches das fast bis zum Boden des Gefäßes reichende Rohr *g*. Dasselbe trägt sechs lose aufgeschobene Glocken *h* aus Messingblech, welche in einer Entfernung von 5 mm mit mehreren Reihen von 1,5 mm weiten Löchern versehen sind. Die Wirkung dieser Anordnung entspricht derjenigen der S. 633 beschriebenen Gaswaschflasche in erhöhtem Maß. Beim Gebrauch wird das Gefäß *a* so weit mit Alkohol von 30 bis 35 Volumproz. gefüllt, daß die Glocken vollständig bedeckt sind. Beim Durchdringen des Gases durch die einzelnen Löcher wird der Teer mechanisch zurückgehalten; die letzten Reste desselben werden in dem mit loser Watte gefüllten U-Rohre *f* abge-

Fig. 112.



schieden. Die darauf folgende tubulierte Flasche enthält unten eine Schicht *o* von Indiafaser, darüber eine Scheibe Filtrierpapier und darauf ruhend Reinigungsmasse *m*, Raseneisenerz, welches den Schwefelwasserstoff aufnimmt, zur Schonung der Gasuhr, die sich an die Ableitung *p* anschließt. Die Bewegung des Gases durch die ganze Apparatur erfolgt mittels angehängter Wasserstrahlluftpumpe.

Der Apparat wird direkt an der Entnahmestelle des Gases angebracht oder, falls dies nicht möglich ist, mit derselben mittels eines tarierten, in der Richtung zum Apparate geneigten Glasrohres verbunden. Dieses Rohr muß dann nach dem Versuche natürlich wieder gewogen werden. Vor den Kondensatoren wendet man 250 l Gas an mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 40 l pro Stunde, vor und nach den Wäschern 500 l mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 60 l.

Nach Beendigung des Versuches nimmt man den Deckel *b* ab, befreit durch Abspritzen mit Alkohol von 30 bis 35 Volumproz. die

Glocken soweit wie möglich von dem anhaftenden Teer und fügt denselben zu dem im Gefäß befindlichen hinzu. Man läßt 12 Stunden absitzen und filtriert dann auf ein trockenes gewogenes Filter unter Zuhilfenahme der Luftpumpe. Letztere wird abgestellt, wenn man den Teer aufs Filter bringt. Die alkoholische Flüssigkeit läßt man gut abtropfen, bringt das Filter nebst Inhalt in eine tarierte Glasschale mit steilen Wänden, stellt diese 12 Stunden in einen Exsikkator und wägt dann.

Die in dem Rohre *f* befindliche Watte wird, falls sie gefärbt sein sollte, mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Das Filtrat läßt man in eine tarierte Glasschale tropfen und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur im Luftzuge. Das Gewicht des zurückbleibenden Teeres wird ohne Berücksichtigung der geringen Menge mitverflüchtigter Dämpfe zu dem vorher gefundenen hinzugefügt. Da in der Flasche *a* und auf den Glocken eine geringe Menge Teer haften geblieben ist, so saugt man, um diese in Rechnung zu bringen, durch die geschlossene Flasche so lange getrocknete Luft, bis alle Feuchtigkeit verschwunden ist, und bestimmt die Gewichtszunahme des vor Anstellung des Versuches gewogenen Apparates.

Zu allen Wägungen verwendet man eine Wage, welche bei 1 kg Belastung noch 0,01 g anzeigt. Die gefundenen Ergebnisse werden zweckmäßig in Kilogramm Teer pro 1000 cbm Gas angegeben. Man findet vor der Kühlung 150 bis 200 kg, vor der Waschung 25 bis 75 kg, vor der Reinigung 0,5 bis 20 kg Teer in 1000 kg Rohgas.

IV. Spezifisches Gewicht des Gases.

Die Kenntnis des spezifischen Gewichtes gibt in mancher Hinsicht wertvolle Hinweise über die Eigenschaften von Gasgemischen, und seine Ermittelung, sofern sie durch einfache Hilfsmittel bewerkstelligt werden kann, zählt daher zu den gebräuchlichsten Untersuchungen. Durch fortlaufende Kontrolle der spezifischen Gewichte des im Fabrikbetrieb gewonnenen Gases lassen sich, neben dem statistischen Wert, am raschesten Veränderungen in der Zusammensetzung erkennen; doch bleibt es z. B. unentschieden, ob eine Erhöhung des spez. Gewichtes durch Äthylen oder durch Stickstoff verursacht wird, infolge der nahen Übereinstimmung der betreffenden Gewichte. Für die Gasabgabe hat die Kenntnis des spez. Gewichtes von Leuchtgas die Bedeutung, daß letzteres aus freier Brenneröffnung (Auerbrenner) bei dem nämlichen Gasdruck rascher oder langsamer — in größerer oder kleinerer Menge — ausströmt, je nachdem sein spez. Gewicht niedriger oder höher ist.

Ferner ist zu erinnern an die Bedeutung des spez. Gewichtes für die Anwendung des Gases in der Luftschiffahrt. Endlich gestattet seine

genaue Ermittelung Rückschlüsse auf die Menge eines letzten Bestandteils im Gase, wenn man die übrigen auf analytischem Wege festgestellt hat, was namentlich in Bezug auf die rechnerische Heizwertbestimmung von Wichtigkeit ist.

a) Berechnung des spez. Gewichtes aus der Analyse. Das spez. Gewicht eines Gasgemenges kann man aus der Analyse berechnen durch Multiplikation des prozentischen Gehalts der einzelnen Gase mit den spezifischen Gewichten der letzteren:

$$(0{,}0696\,H + 0{,}9645\,CO + 0{,}5522\,CH_4 + 1{,}0\,C_nH_{2n} + 2{,}8\,C_nH_{2n-6} + 1{,}5191\,CO_2 + 1{,}1053\,O + 0{,}9673\,N)\,\frac{1}{100},$$

wobei wieder ein Mengenverhältnis von Äthylen und Benzol zu den Homologen von 4 : 1 angenommen ist (vergl. S. 601).

Praktisch wird das spez. Gewicht indessen auf eine der nachfolgend zu beschreibenden Arten experimentell zu bestimmen sein, und kann dann die Formel wertvolle Dienste leisten, um das spez. Gewicht der gesamten schweren Kohlenwasserstoffe (C_nH_m) ermitteln und weiterhin daraus den volumetrischen Benzoldampfgehalt (nach S. 601) sowie den Heizwert (s. S. 644) berechnen zu können. Bezeichnet man nämlich wieder mit

H, CO etc. die prozentische Zusammensetzung des Gases, mit Ausschluß der schweren Kohlenwasserstoffe;
C_nH_m diese letzteren selbst;
S das experimentell ermittelte spez. Gewicht des Gases;
s das gesuchte spez. Gewicht der schweren Kohlenwasserstoffe;

so ist

$$s = [100\,S - (0{,}0696\,H + 0{,}9645\,CO + 0{,}5522\,CH_4 + 1{,}5191\,CO_2 + 1{,}1053\,O + 0{,}9673\,N)]\,\frac{1}{C_nH_m};$$

z. B.

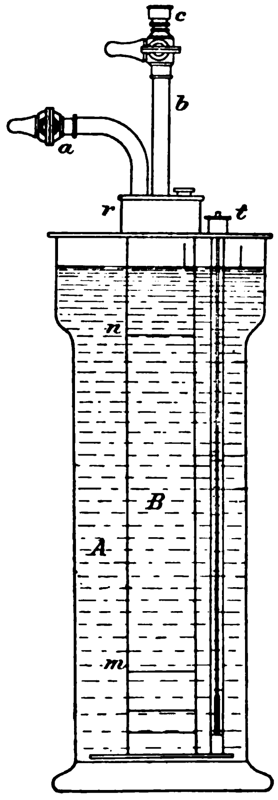
a Zus. d. Gases in Volumproz. ohne Cn Hm	b Spec. Gew.	a . b Einheiten
H = 55,5	0,0696	3,861
CO = 8,4	0,9645	8,102
CH_4 = 29,7	0,5522	16,400
CO_2 = 1,7	1,5191	2,583
O = 0,19	1,1053	0,210
N = 1,2	0,9673	1,161
		32,317

ferner Spez. Gewicht des Gases = 0,3855
Gehalt an $C_n H_m$ = 3,3 Proz.

somit: $s = \frac{38,55 - 32,32}{3,3} = 1,8880$

b) Experimentelle Bestimmung. Für genaue Bestimmungen dient, nach dem Vorgange von Dumas, die direkte Auswage des Gases in Glasballons von bekanntem Inhalt[1]). Die Technik bedient sich indessen einfacherer Verfahren.

Fig. 113.



Eine derartige Methode hat Bunsen („Gasometrische Methoden“, S. 85) angegeben, beruhend auf der verschiedenen Ausflußgeschwindigkeit gleich großer Volumina der Gase aus feinen Öffnungen, wonach sich die spez. Gewichte zweier Gase verhalten wie die Quadrate ihrer Ausflußzeiten. Verglichen mit Luft, wie in praktischen Fällen stets, ist deren spez. Gewicht mit 1 bezeichnet, wodurch es aus der Rechnung ausscheidet; fand man nun die Ausflußzeit des Gases zu g Sekunden, diejenige des gleich großen Luftvolums zu l Sekunden, so ist

$$\text{spez. Gew. des Gases} = \frac{g^2}{l^2}.$$

α) Schillings Apparat (Handbuch Gasbel., III. Aufl., S. 101) zur Bestimmung des spez. Gew., Fig. 113, ist aus dem Bunsenschen Apparat hervorgegangen, den er vollständig verdrängt hat. In einem etwa 40 cm hohen Standglas *A* hängt der Zylinder *B*, oben von der Metallfassung *r* gehalten (die sich mit 3 Armen über den Rand des Standglases legt und auch das Thermometer *t* trägt), unten frei ausmündend, ohne ganz den Boden zu berühren, auch hier durch Metallfassung mit 3 Armen zentriert. Für die Zu- und Ableitung des Gases dienen die auf die Metallfassung *r* aufgesetzten Röhren *a* und *b* mit Hähnen und Schlauchtüllen zum Anschluss von Gummischläuchen. Der Hahn von *b* ist Zweiwegehahn; er kann so gestellt werden, daß das Gas seinen Weg

[1]) Kohlrausch, prakt. Physik; Slaby, Journ. Gasbel. 1890, S. 157.

durch die Tülle nimmt, andererseits kann man es durch den aufgeschraubten Kopf *c* austreten lassen. Dieser letztere enthält als horizontalen Abschluß ein dünnes Platinscheibchen mit äußerst feiner Öffnung in der Mitte, die durch Einstechen mittels einer Nadel und darauf folgendes Aushämmern des Bleches gewonnen ist. Zum Schutz vor Verstaubung u. s. w. wird auf den Kopf *c* bei Nichtgebrauch des Apparates eine Kappe aufgeschraubt.

Für den Versuch muß das Gefäß mit temperiertem Wasser so weit gefüllt sein, daß dieses auch dann Platz hat, wenn der eingehängte Zylinder *B* mit Luft gefüllt ist. Sobald sich das Wasser beruhigt hat, schreitet man zur Beobachtung der Ausflußzeit des Luftvolumens zwischen den Marken *m* und *n*, welche rings um den Zylinder laufen[1]). Man dreht also den Ausflußhahn an *b* in die senkrechte Stellung, welche den Weg durch den Kopf *c* freigibt. Der im unteren Teil des Zylinders *B* stehende Flüssigkeitsspiegel beginnt jetzt zu steigen, indem er die Luft verdrängt. Man visiert die untere Marke *m* mit der Sekundenuhr in der Hand, deren Arretierung man im Augenblick des Durchgangs vom Meniskus durch die Marke löst. Sobald der Meniskus auch die obere Marke passiert, wird die Uhr wieder angehalten und die Zeit abgelesen. — Ohne Verzug verdrängt man dann den Luftrest im Zylinder durch das zu untersuchende Gas, indem man die Leitungen *a* und *b* nach den anzuschließenden Schlauchleitungen freigibt und das Gas etwa 2 Minuten hindurchströmen läßt. Durch langsames, fast vollständiges Herausheben und Senken des Zylinders *B* aus und in die Flüssigkeit läßt sich die Luftverdrängung befördern. Schließlich dreht man den Ausgangshahn bei *b* zu (wie auf der Abbildung dargestellt), hebt den Zylinder noch einmal hoch, um ihn ganz mit Gas zu füllen, schließt den Zuleitungshahn von *a* und bringt den Zylinder wieder in seine Ruhelage. Man läßt dann nach Beruhigung des Wassers das Gas aus der feinen Öffnung bei *c* genau unter den nämlichen Beobachtungen austreten, wie vorhin die Luft, indem man also die Ausflußzeit des gleichen, zwischen den Marken *m* und *n* abgemessenen Gasvolumens bestimmt. Die Berechnung des spez. Gewichtes erfolgt dann nach der bereits gegebenen Formel.

Da Luft und Gas hinsichtlich ihres Feuchtigkeitsgehaltes unter den nämlichen Bedingungen beobachtet werden, nämlich im mit Wasser gesättigten Zustand, und da ferner beide die nämlichen Temperaturen des Sperrwassers besitzen, so fällt jede Korrektion hinsichtlich der Dampfspannung und Temperatur fort. Es empfiehlt sich aber, die Temperatur am Thermometer *t* vor und nach dem Versuch zu beobachten,

[1]) Einschnürungen des Glaszylinders an den Marken nach Pannertz (Krefeld) geben den Beobachtungen größere Schärfe.

um überzeugt zu sein, daß keine Veränderung derselben stattgefunden hat. Für genauere Bestimmungen empfiehlt sich eine Wiederholung des Versuches; die entsprechenden Zeitbeobachtungen sollen nicht mehr als 0,2 Sekunden von einander abweichen. Das Ergebnis einer Bestimmung des spez. Gewichtes von Leuchtgas stellt sich wie folgt dar:

Beobachtete Ausflußzeit für Gas = 2'25,1" = 145,1"
- - - Luft = 3'40,8" = 220,8"

$$\text{spez. Gew.} = \frac{145{,}1^2}{220{,}8^2} = 0{,}4321.$$

Zur Umgehung der umständlichen Ausrechnung hat P. Krug nach des Verfassers Vorschlag (Journ. Gasbel. 1903, S. 451) eine Koordinatentafel für Kohlengas entworfen, aus welcher man durch Ablesen der Ausströmungszeiten auf Ordinate und Abszisse direkt das spez. Gewicht erfährt. Die Tafel ist erhältlich bei Oldenbourg, München.

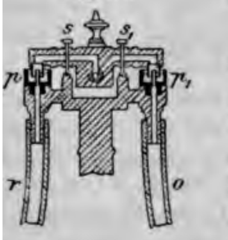
Die mit dem Schillingschen Apparat gefundenen Werte sind bis auf die dritte Dezimale zuverlässig, und diese Methode der Bestimmung des spez. Gewichtes ist immer heranzuziehen, wo es auf Genauigkeit ankommt, wie für die Zwecke der Heizwertbestimmung.

β) Die Luxsche Gaswage (Journ. Gasbel. 1887, S. 251), deren Konstruktion in Fig. 114 u. 115 gezeigt werden soll, ist ein im Gaswerksbetrieb viel gebräuchlicher Apparat, da er das spez. Gewicht des Gases direkt angibt. Er beruht auf dem einfachen Prinzip der direkten Auswägung gleicher Luftvolumina und Gasvolumina, deren Gewichtsdifferenz als spez. Gewicht (Luft = 1) auf einer Skala durch den Ausschlag der Wage angezeigt wird. Die kugelige Glocke, welche aus Glas sein kann, balanciert mit dem Balken mittels zweier Stahlspitzen *s s*, welche in konisch vertiefte Stahllager eingreifen. Das gabelförmige Ende des Ständers trägt die Gaszu- und -ableitung *r o*, welche über den mit Quecksilber gefüllten Näpfchen p p_1 ausmünden. Über diesen Ausmündungen spielen zwei vom Wagebalken ausgehende und normal zu seiner Schwingungsebene gerichtete Röhrchen, deren knieförmig abgebogene Enden unter Quecksilbertauchung der Näpfchen p p_1 mit der Gaszu- und -ableitung des Ständers in Verbindung stehen, ohne die Beweglichkeit des Wagebalkens zu hindern. Das eine der Röhrchen leitet das Gas durch ein zentrales Rohr in die Glocke, das andere leitet es wieder aus der Glocke und dem Wagebalken ab.

Die Wage ist in einem verschließbaren Glaskasten montiert, die Gaszu- und -ableitung nach *r o* erfolgt durch zwei mit Schlauchtülle und Hahn versehene Röhren von einer Schmalseite des Wägekastens aus. Der Wagebalken ist in 100 Teile geteilt und von 10 zu 10 Teilen,

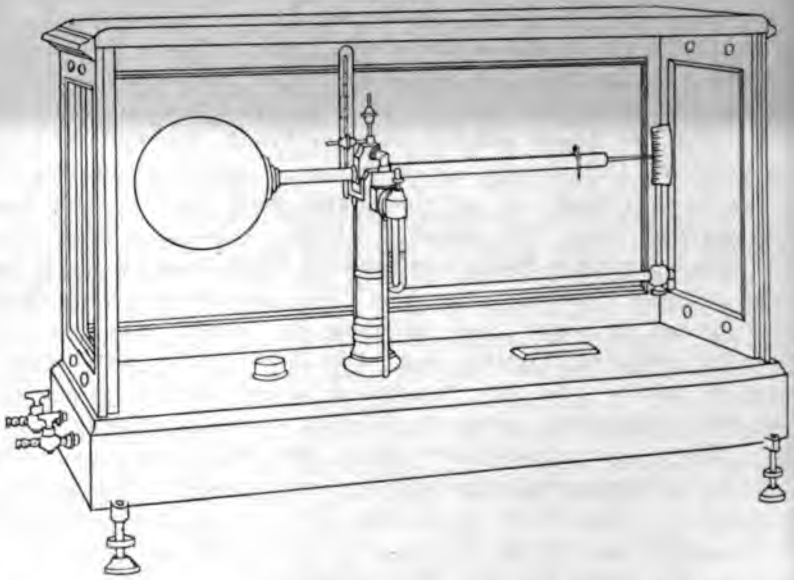
vom Drehpunkt an gerechnet, mit den Bezeichnungen 0,0 — 0,1 — 0,2 .... —1,0 versehen. Er trägt einen aus Nickel gefertigten Reiter. Der Gradbogen ist in 50 Teile geteilt, deren mittelster die Nullmarke darstellt, während nach oben und unten von 10 zu 10 Teilen die Bezeichnungen 0,1—0,2 etc. stehen. Die Bezeichnungen unterhalb der Nullmarke gelten als negative Werte.

Fig. 114.



Zum Gebrauch muß man der Wage einen festen, Erschütterungen nicht ausgesetzten Standort geben, an welchem sie auch von direktem Sonnenlicht nicht getroffen wird und überhaupt keinen schroffen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist. In der Ruhe sitzt der Wagebalken fest auf dem Ständer; er wird aber aus der Arretierung freigegeben, indem man eine an der rechten Schmalseite des Kastens befindliche Handscheibe dreht. Wenn die Glocke mit Luft gefüllt ist und der Reiter auf der äußersten Marke 1 sitzt, so muß der Zeiger genau auf die Nullmarke einspielen. Durch Ausbalancierung

Fig. 115.



des Wagebalkens mittels des horizontal verschiebbaren Mutterschräubchens, das links über der Mitte des Balkens sichtbar ist, kann die gewünschte Anzeige eingestellt werden. Zur weiteren Justierung setzt man den Reiter auf den Teilstrich 0,8 des Balkens. Hat die Wage die

richtige Empfindlichkeit, so soll jedem Grad auf dem Balken auch ein Grad des Bogens entsprechen; es muß also nunmehr der Zeiger sich auf + 0,2 des Bogens einstellen. Diese Regulierung wird mittels des vertikal verschiebbaren Mutterschräubchens über der Mitte des Wagebalkens bewerkstelligt.

Soll nun das spez. Gew. eines Gases ermittelt werden, so verdrängt man durch dasselbe die Luft aus der Wage, was nach 5 Minuten langem Hindurchleiten als sicher erreicht angesehen werden kann, und setzt den Reiter auf die dem vermuteten spez. Gew. nahekommende Anzeige, beispielsweise auf 0,4. Sodann hebt man die Arretierung auf und liest die Anzeige am Gradbogen ab, auf welche sich der Zeiger nach mehrmaligem Auf- und Niederpendeln einstellt. Diese Anzeige ist zu der Reiterstellung hinzuzuzählen bezw. abzuziehen, um auch die zweite Dezimale des spez. Gew. zu erfahren. Sie war z. B. — 0,01, so ist das spez. Gew. 0,4 — 0,01 = 0,39.

Die Ablesung der dritten Dezimale kann noch geschätzt werden; größere Genauigkeit der Bestimmung darf jedoch nicht erwartet werden.

Gleichwohl ist für den Apparat eine Korrektionstabelle für Barometerstand und Temperatur vorgesehen, welche das Resultat bis auf die vierte Stelle beeinflussen. Eine derartige Korrektion wird theoretisch erforderlich im Hinblick auf die Eigenart der Wage. Denn steigt z. B. der Atmosphärendruck, so wird hierdurch sowohl das Gas in der Glocke der Wage als auch die umgebende Luft zusammengepreßt; das Gewicht des Kugelinhaltes steigt also, aber auch das Gewicht der von der Kugel verdrängten Luft. Einesteils wird also diese Seite der Wage schwerer, indem das Gewicht des Gases zunimmt; andererseits wird sie leichter im Verhältnis des verstärkten Auftriebes der schwerer gewordenen Luft. Die absolute Gewichtszunahme ist aber bei Luft größer als bei Gas, entsprechend den Unterschieden der spez. Gewichte; bei zunehmendem Druck wird daher die das Gas enthaltende Kugel der Wage leichter, bei abnehmendem Druck schwerer, und es muß dem durch die Korrektion Rechnung getragen werden, nach welcher für jedes Millimeter Druck über 760 mm der Wert 0,0007 addiert werden, ferner für jeden Grad über 15° C. der Wert 0,002 subtrahiert werden muß, und umgekehrt.

Beispielsweise wurde das spez. Gew. eines Gases auf der Wage bei 28° C. und 775 mm Barometerstand gefunden zu + 0,41

$$775 - 760 = 15;\ +0{,}0007 \cdot 15 = +0{,}0105$$
$$28 - 15 = 13;\ -0{,}002 \cdot 13 = -0{,}0260 = -0{,}0155$$
$$\text{korrigiertes spez. Gew.} = 0{,}3945.$$

Eine dem Apparat beigegebene Tabelle enthält die zwischen 0 bis 30° C. und 730 bis 790 mm liegenden Korrektionswerte in einen einzigen

Berichtigungswert zusammengezogen, der nur abgelesen zu werden braucht und jede weitere Ausrechnung überflüssig macht. Doch hat die Tab nur Gültigkeit für Gase vom spez. Gew. 0,4 bis 0,5.

Für rasch aufeinander folgende Bestimmungen liefert der Appa befriedigende Resultate, sofern nicht mehr als 2 Dezimalen der spez Gew. verlangt werden. Nach längerer Unterbrechung — von einem Tag auf den anderen — wird in der Regel eine neue Justierung nötig, we hauptsächlich veranlaßt durch die verschiedene Ausdehnung der un gleichen Arme des Wagebalkens bei Temperaturveränderungen, welche bei dem Apparat nicht Rücksicht genommen ist.

γ) Der Apparat von Krell, beruhend auf der Druckmess einer in hoher Röhre eingeschlossenen Gassäule mittels eines sehr fein Differenzial-Manometers, scheint in der Gastechnik wenig Eingang ge funden zu haben. Näheres s. Journ. Gasbel. 1899, S. 212.

V. Heizwert des Gases.

Für die Bewertung des Gases ist nach dem neueren Stand der Technik der Heizwert von ausschlaggebender Bedeutung geworden, der art, daß die Leuchtkraftbestimmung des Gases an sich völlig in den Hintergrund gedrängt ist. Dieser Umschwung wurde einerseits bedin durch die ausgebreitete Verwendung des Leuchtgases auch zu Heiz bezw. Kraftzwecken, welche in manchen Städten mit dem zu Beleuchtungs zwecken an Private abgegebenen Gas die Wage hält. Aber auch für die Beleuchtung selbst hat der Heizwert eine wichtigere Rolle erlangt, nachdem mit Einführung des Glühlichtes nur noch die Wärmewirkung der Flamme in Frage kommt[1]). Diese hängt nun hier allerdings ab von der Temperatur, d. h. Intensität der Flamme, und nicht direkt vom Wärmeinhalt (Heizwert); wie aber Sainte-Claire Deville (Journ. Gasbel. 1904, S. 21 ff.) nachgewiesen hat, ist dennoch die Leuchtkraft des Gases am Auerstrumpf proportional dem Heizwert, sofern die (praktisch nicht immer zu verwirklichenden) Versuchsbedingungen ausreichen, durch vermehrte Luftzufuhr das Maximum der Leuchtkraft herbeizuführen.

a) Die Berechnung des Heizwertes von Gasgemischen aus den Verbrennungswärmen der prozentisch bestimmten Einzelbestandteile liefert, bei genügender Kenntnis der letzteren, zuverlässigere Ergebnisse als direkte experimentelle Bestimmung. Sie ist daher besonders am Platze zur Ermittelung des Heizwertes von unkarburiertem Wassergas, Generatorgas, Mischgas, Halbwassergas im Hinblick auf deren einfache Zu-

[1]) Vergl. Pfeiffer, Bewertung des Gases nach der Heizkraft. Journ. Gasbel. 1901, S. 409.

sammensetzung. Für Leuchtgas wird diese Art der Berechnung nur dann zu einwandfreien Ergebnissen führen, wenn man die in demselben vorhandenen schweren Kohlenwasserstoffe im einzelnen näher kennt, insbesondere die Menge der eigentlichen gasförmigen schweren Kohlenwasserstoffe (Äthylen nebst Homologen, $C_n H_{2n}$) neben den dampfförmigen (Benzol nebst Homologen, $C_n H_{2n-6}$), da die Verbrennungswärmen der beiden Gruppen erheblich auseinander liegen (für 1 cbm Äthylen 15115 Cal.; 1 cbm Propylen 22445 Cal.; 1 cbm Benzoldampf 35183 Cal.). Auf Grund vereinzelter Untersuchungen kann man annehmen, daß sich Propylen nebst höheren Homologen neben Äthylen im Verhältnis 1 : 4 vorfindet; in dieser Voraussetzung ist die Verbrennungswärme von 1 cbm Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe ($C_n H_{2n}$) im Leuchtgas rund 16 600 Cal.

Hiernach berechnete sich aus der Analyse der Heizwert eines Gasgemisches, bezogen auf 760 mm Barometerstand und 15° C. (Reduktionsfaktor $\frac{273}{273+15} = 0{,}95$), zu

$$(30{,}6\,H + 30{,}6\,CO + 95{,}6\,CH_4 + 166\,C_n H_{2n} + 351{,}8\,C_n H_{2n-6})\ \frac{95}{100}\ \text{Cal.};$$

wobei man sich den bei der Verbrennung gebildeten Wasserdampf, unter Abgabe seiner latenten Wärme in tropfbar flüssiger Form, abgeschieden und auf 15° abgekühlt zu denken hat (oberer Heizwert, o. H.).

Eine Differenz von 0,1 Proz. $C_n H_{2n}$ gegen 0,1 Proz. $C_6 H_6$ bedingt einen Fehler von 18,6 Cal., woraus man erkennt, daß für die hier gezeigte Art der Heizwertberechnung die gesonderte Bestimmung des Benzols nach den besten Methoden unerläßlich ist.

Verfasser sieht von dem Ergebnis der gesonderten Bestimmung des Benzols für die Berechnung des Heizwertes ganz ab und ermittelt den letzteren für die Gesamtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe aus deren spezifischem Gewicht, das seinerseits aus der Analyse der übrigen Bestandteile und dem experimentell ermittelten spez. Gew. des ursprünglichen Gasgemenges rechnerisch abgeleitet werden kann nach den S. 638 gegebenen Regeln. Der Gedanke geht von der Tatsache aus, daß die Verbrennungswärmen der in Frage kommenden schweren Kohlenwasserstoffe absolut zwar sehr verschieden, auf die spez. Gewichtseinheit bezogen aber annähernd die nämlichen sind, nach folgenden Beziehungen:

	a Spez. Gew.	b Verbrennungswärme (o. H.)	$\frac{b}{a}$ Einheiten
Äthylen, $C_2 H_4$	0,9674	15 115 Cal.	15 624 Cal.
Propylen, $C_3 H_6$	1,4550	22 445 -	15 430 -
Benzol, $C_6 H_6$	2,7041	35 183 -	13 010 -
Mittlere Verbrennungswärme auf die spez. Gewichtseinheit =			14 320 Cal.

Man findet also die gesuchte Verbrennungswärme von 1 cbm der **schweren Kohlenwasserstoffe** $C_n H_m$ aus dem rechnerisch abgeleiteten **spezifischen Gewicht s** derselben (vergl. S. 638) nach dem einfachen **Ausdruck:**

$$\text{Verbrennungswärme} = s \,.\, 14\,320 \text{ Cal.}$$

Hiernach berechnet sich der Heizwert eines Gases (bei 15° C.) **nach der allgemeinen Formel:**

$$(30{,}6\, H + 30{,}6\, CO + 95{,}6\, CH_4 + 143{,}2 \,.\, s \,.\, C_n H_m)\ 0{,}95 \text{ Cal. (o. H.)}.$$

Durch ähnliche Berechnung kommt man für den unteren Heizwert **zu der Formel:**

$$(25{,}7\, H + 30{,}6\, CO + 85{,}8\, CH_4 + 135{,}5 \,.\, s \,.\, C_n H_m)\ 0{,}95 \text{ Cal. (u. H.)}.$$

An einem Beispiel soll erkannt werden, wie weit die Voraussetzungen, **unter denen** gerechnet wird, das Endergebnis beeinflussen **können.**

Berechnetes spez. Gew. (s) der schweren Kohlenwasser-**stoffe** $C_n H_m$ (**vergl.** S. 638) . . . . = 1,8880
Verbrennungswärme derselben = 1,8880 × 143,2 . . . . . = 270,4 Cal.

ferner:

Zus. des Gases in Volumproz.	Verbrennungswärme (o. H.)
H = 53,9	53,9 × 30,6 = 1679,3
CO = 8,0	8,0 × 30,6 = 244,8
CH_4 = 30,7	30,7 × 95,8 = 2841,1
$C_n H_m$ = 3,5	3,5 × 270,4 = 946,4
	$5711{,}6 \text{ Cal.} \times \frac{95}{100} = 5426{,}0$ Cal.

Im ungünstigsten Falle, der sich der Voraussetzung entgegenstellen könnte, wenn nämlich nicht ein gleichförmiges Gemisch von Äthylen und Benzol, sondern nur das eine von beiden vorhanden wäre, würde das Resultat der Berechnung nach der einen oder anderen Richtung um 77 Cal. abweichen. In der Tat zeigen nach des Verfassers bisherigen Aufzeichnungen die rechnerisch festgestellten Heizwerte von Leuchtgas überraschend gute Übereinstimmung mit den auf experimentellem Wege gewonnenen Werten. (Vergl. Journ. Gasbel. 1901, S. 684.)

b) Zur experimentellen Heizwertbestimmung dienende Apparate sind bereits Bd. I, S. 239 beschrieben worden, und sei auf das dort Angegebene verwiesen. Zum Kalorimeter von **Junkers**, das sich rasch die größte Verbreitung verschafft hat und fast ausschließlich in Anwendung kommt, bleibt bezüglich des praktischen Gebrauchs noch einiges nachzutragen, und geben wir gleichzeitig die Ansicht des Apparates,

Fig. 116, wie er beim Versuch Aufstellung findet. (Vergl. Pfeiffer, Heizwertbestimmung des Leuchtgases. Journ. Gasbel. 1901, S. 684 mit Abb.)

Das den Apparat durchfließende Wasser wird am besten einem größeren Reservoir entnommen, in welchem es gleichmäßig gemischt ist,

Fig. 116.



da Leitungswasser oft erhebliche Temperaturschwankungen innerhalb kurzer Zeit aufweist. Verf. bedient sich hierzu eines etwa 60 l fassenden Hochbehälters aus Zinkblech *H* mit Wasserstandsglas und Überlauf *u*. Die Wasserleitung *w* mündet durch den Boden in das Gefäß, so daß beim Füllen das Wasser in heftig wallende Bewegung gerät und vollkommen gemischt wird. Bei der Entnahme, die am nämlichen Zu-

leitungsrohr mittels Abzweigung *v* oberhalb des Wasserleitungshahnes erfolgt, fließt das Wasser bis auf den letzten Tropfen bei konstanter Temperatur nach dem Kalorimeter ab.

Der Einlauf durch Schlauch *a* ist so zu regulieren, daß stets ein Überschuß aus dem Überlauf *b* fortfließt. Durch Einstellung des Hahns *e* reguliert man die Durchflußgeschwindigkeit des hier eintretenden und bei *c* den Apparat wieder verlassenden Wassers derart, daß die im Arbeitsraum herrschende Temperatur möglichst in der Mitte liegt zwischen dem Temperaturunterschied des zu- und abfließenden Wassers, der im allgemeinen zwischen 10 und 20° liegen kann. Die am Stutzen *s* austretenden Verbrennungsgase sollen womöglich bis auf die Zimmertemperatur abgekühlt sein, damit sie nur noch mit der jener Temperatur entsprechenden Feuchtigkeit gesättigt sind. Der eigentliche Versuch kann beginnen, sobald das Thermometer *T* die maximale Temperatur zeigt. Inzwischen hat sich im Innern des Apparates auch so viel Kondenswasser gesammelt, daß dasselbe in nahezu konstanter Menge durch das Röhrchen *d* abtropft. Zum Auffangen des während des Versuches den Apparat passierenden Wassers dient (besser als ein Meßzylinder) eine tarierte Flasche *F* von etwa 10 l Inhalt, in welche man beim Durchgang des Zeigers der Gasuhr durch die Nullstellung rasch den Ablaufschlauch *c* einführt. Um dies sicherer bewerkstelligen zu können, empfiehlt es sich, an den Abflußschlauch *c* ein kleines Kniestück aus Glasrohr zu stecken, das man in den Flaschenhals einhakt. Die Temperaturablesungen an *T* erfolgen einmal, besser zweimal bei jeder Umdrehung des Zeigers, diejenige an *t* vor Beginn und nach Schluß des Versuches; außerdem sind Gastemperatur und Barometerstand zu notieren. Nach der fünften Umdrehung des Zeigers wird der Schlauch rasch wieder von der Flasche fortgezogen. Die Menge des aufgefangenen Wassers ist auf der Wage zu ermitteln. — Zur Auffangung des Kondenswassers im Meßzylinder *d* stellt man diesen im Augenblick des zweiten Zeigerdurchganges unter den Ausflußstutzen und zieht ihn wieder beim sechsten Durchgang fort, so daß man das der gleichen Gasmenge, wie beim Hauptversuch, entsprechende Kondenswasser erhält. — Bezeichnet man mit

G Menge des verbrannten Gases in Liter,
W Menge des gleichzeitig aufgefangenen Wassers in Gramm,
T durchschnittliche Differenz der Temperaturen des zu- und abfließenden Wassers,
b den Barometerstand,
t die Temperatur des Gases,
aq die Menge des aufgefangenen Kondenswassers,

so beträgt der Heizwert von 1 cbm des Gases bei 15° C. und 760 mm Barometerdruck, je nachdem man die mit den Verbrennungsprodukten

unter Umständen verloren gehende latente Wärme des Wasserdampfes mit in Rechnung zieht oder nicht:

$$\text{I.}\quad \text{o. H.} = \frac{W \cdot T}{G} \cdot \frac{273 + t}{288} \cdot \frac{760}{b}\ \text{Cal.}$$

$$\text{II.}\quad \text{u. H.} = \frac{W \cdot T - 600\,aq}{G} \cdot \frac{273 + t}{288} \cdot \frac{760}{b}\ \text{Cal.}$$

Weiterer Korrektionen bedarf es bei dem Apparate nicht; wenn man die vorgezeichneten Bedingungen beim Versuch innehält, so sind die Resultate durchaus befriedigend.

Insbesondere ist darauf zu achten, daß im Arbeitsraum ähnliche Temperaturverhältnisse herrschen, wie es beim gasanalytischen Arbeiten erforderlich ist. Auf alle Fälle bedarf es aber gelegentlicher Nachprüfung des Experimentiergasmessers, um die der Zeigerumdrehung entsprechende wahre Literzahl in Rechnung setzen zu können (vergl. Pfeiffer, l. c.). — Als Beispiel einer Leuchtgasuntersuchung ergeben sich die folgenden Aufzeichnungen:

Verbrannte Gasmenge (5 Zeigerumdrehungen zu 3,06 l) .	15,3 l
Erwärmtes Wasser	5310 g
Anfangstemperatur, konstant	13,8° C.
Endtemperatur: 28,1 — 28,15 — 28,15 — 28,1 — 28,1 — 28,1 — 28,1 — 28,1 — 28,1 — 28,1, Mittel . . .	28,11° C.
Differenz	14,31° C.
Kondenswassermenge	14 ccm
Temperatur des Gases (Versuchsraum)	22° C.
Barometerstand	766 mm

Hieraus berechnet sich nach den obenstehenden Formeln der obere Heizwert zu 5082 Cal. und der untere zu 4533 Cal. (bei 15° und 760 mm).

Abkürzungen. Die für den unteren Heizwert erforderliche Kondenswasserbestimmung wird wegen der Kleinheit der Mengen ungenau. Nach des Verfassers Beobachtungen ist nun der entsprechende Wert, den man in einigen ausgedehnteren Versuchen (mit 50 bis 70 ccm Kondenswasser) festzustellen hat, für das betreffende Gas eine nahezu gleichbleibende Zahl im Vergleich zum oberen Heizwert. So wurde bei zahlreichen Untersuchungen der Unterschied vom oberen gegen den unteren Heizwert festgestellt: für Gas aus westfälischen oder englischen Kohlen konstant zu 11,1 Proz., für ölkarburiertes Wassergas im Mittel zu 8,6 Proz. — Man verzichtet also bei den üblichen Betriebskautelen einfach auf die Messung des Kondenswassers, bestimmt nur den oberen Heizwert experimentell und berechnet den unteren durch den prozentischen Abzug. Beispiel: gefunden o. H. = 5127 Cal., berechnet u. H. = 5127 — 5127 . 0,111 = 4518 Cal.

Korrektionstafel für mittleren Heizwert des Gases von 5000 Cal. (± 200), bezogen auf 15° C. und 760 mm.

(Die Koordinatenzahlen bezeichnen die Zuschläge zum direkt gefundenen Heizwert. Die schräg gedruckten Zahlen sind Minuswerte.)

mm	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°
745	12	29	47	65	83	100	118	136	153	171	189	206	224	242	260	277	295	313	331	348
746	6	23	41	59	77	94	112	130	147	165	183	200	218	236	254	271	289	307	325	342
747	*1*	17	34	53	70	88	105	123	140	158	176	193	210	229	247	264	281	299	318	334
748	*8*	9	27	46	63	81	98	116	134	151	169	186	204	222	240	257	274	291	310	327
749	*15*	2	20	39	56	74	91	109	127	144	162	178	196	214	232	249	267	284	303	320
750	*22*	*4*	13	31	49	66	84	101	119	137	154	171	189	207	225	242	261	277	295	313
751	*27*	*10*	7	25	43	60	77	95	113	131	148	165	183	201	219	236	255	272	289	307
752	*34*	*17*	0	19	36	45	71	89	106	124	141	158	176	194	212	229	248	264	282	299
753	*40*	*24*	*6*	12	29	47	64	82	99	117	135	151	169	187	205	222	241	257	274	291
754	*48*	*31*	*14*	5	23	40	58	75	93	110	128	144	162	180	198	215	234	249	267	284
755	*54*	*36*	*20*	*1*	17	34	52	69	87	104	122	138	156	174	192	208	228	243	261	278
756	*60*	*43*	*26*	*8*	9	27	44	62	79	97	114	131	148	166	184	201	220	236	254	271
757	*68*	*50*	*33*	*15*	2	20	37	55	72	90	107	124	141	159	177	194	213	229	247	264
758	*74*	*57*	*39*	*22*	*4*	13	30	48	65	83	100	117	135	152	170	187	206	222	240	257
759	*80*	*62*	*45*	*27*	*10*	7	24	42	59	77	94	111	129	146	164	181	200	216	234	250
760	*86*	*70*	*52*	*34*	*17*	0	18	35	53	70	88	106	122	140	157	174	193	208	226	243
761	*93*	*77*	*59*	*40*	*24*	*6*	10	28	46	63	81	97	114	133	150	166	186	201	219	236
762	*100*	*83*	*66*	*48*	*31*	*14*	3	21	39	56	74	90	107	125	142	159	178	194	212	229
763	*105*	*89*	*72*	*55*	*37*	*21*	*2*	16	32	50	67	84	101	119	137	153	172	188	206	222
764	*112*	*95*	*79*	*61*	*44*	*27*	*9*	8	25	43	60	77	94	112	130	146	165	181	199	216
765	*119*	*102*	*85*	*68*	*51*	*34*	*16*	1	19	36	54	70	88	105	123	140	158	174	192	208
766	*125*	*107*	*91*	*74*	*57*	*39*	*22*	*5*	13	30	48	64	82	99	117	134	152	168	186	202
767	*132*	*115*	*97*	*81*	*63*	*47*	*28*	*12*	6	23	41	58	75	93	110	126	145	160	178	195
768	*138*	*122*	*104*	*88*	*71*	*54*	*36*	*20*	*1*	17	36	51	67	86	102	119	139	153	171	188
769	*144*	*127*	*110*	*93*	*77*	*59*	*42*	*25*	*6*	10	30	44	62	79	97	113	131	147	165	182
770	*150*	*134*	*116*	*100*	*83*	*66*	*49*	*32*	*14*	3	23	37	55	73	90	106	125	140	158	175
771	*157*	*140*	*124*	*106*	*90*	*73*	*56*	*38*	*21*	*3*	17	30	48	65	83	99	118	134	151	168
772	*163*	*146*	*129*	*112*	*95*	*79*	*61*	*44*	*26*	*9*	8	24	42	59	77	93	112	128	145	162
773	*169*	*152*	*136*	*119*	*102*	*85*	*68*	*51*	*33*	*16*	1	18	35	53	70	87	105	122	139	154
774	*175*	*158*	*141*	*125*	*107*	*91*	*74*	*57*	*38*	*22*	*4*	12	29	47	64	81	99	116	132	148
775	*182*	*165*	*148*	*130*	*113*	*96*	*80*	*62*	*45*	*28*	*11*	5	23	40	58	74	93	109	125	141

Die langwierige Reduktion des Heizwertes auf Verhältnisse des Gases bei 15° und 760 mm Druck, die unter keinen Umständen vernachlässigt werden darf, erübrigt sich durch Benutzung der vorstehend abgedruckten Korrektionstafel des Verfassers, aus welcher sich direkt die Zahlenwerte ablesen lassen, um welche das Ergebnis von $\frac{W\,.\,T}{g}$

zu vermehren bezw. zu verringern ist, in der Voraussetzung, daß es sich um den mittleren Heizwert des Gases von 5000 Cal. handelt. Man wird leicht erkennen, daß eine Abweichung des Heizwertes um etwa 200 Cal. nach beiden Richtungen für die Korrektur kaum in Frage kommt. Diese beträgt z. B. nach der Tabelle für 22° und 750 mm Druck + 189, während sie bei den beiden Extremen (4800 und 5200 Cal.) 180 bezw. 196 betragen würde.

VI. Lichtmessung (Photometrie).

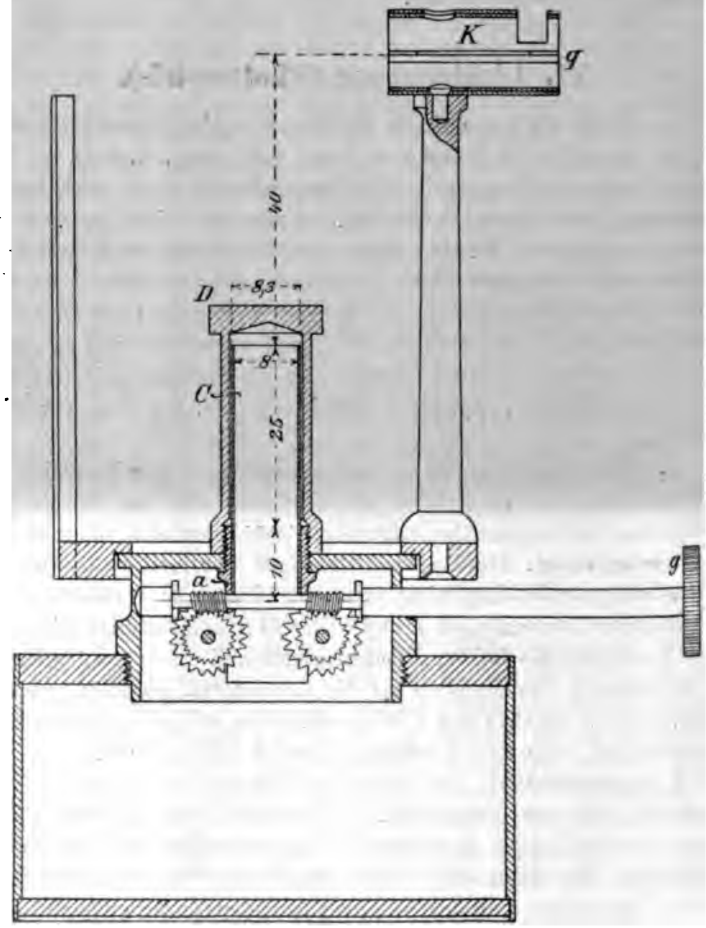
Wenn auch die Leuchtkraft des Gases an sich gegenüber dem Heizwert ihre ehemalige Bedeutung verloren hat (vergl. S. 644), so bedient man sich ihrer Bestimmung in den Gaswerken dennoch auch heute zur Überwachung der Gasbeschaffenheit. Außerdem sind in sehr vielen Städten die veralteten Bestimmungen noch in Kraft, nach welchen die Gasanstalt eine bestimmte minimale Leuchtkraft garantiert. — Im übrigen hat die Leuchtkraftbestimmung ihren Wert beibehalten im Hinblick auf die Organe, mit Hilfe deren die Flammen entwickelt und in günstiger Weise zum Leuchten gebracht werden, da sie gestattet, die Glühkörper, Brennerkonstruktionen, Zylinder, Reflektoren etc. auf ihre Nutzwirkung zu prüfen.

Das Wesen der Lichtmessung beruht auf dem Vergleich zweier belichteten Flächen, von welchen die eine das Licht von der zu prüfenden Flamme, die andere dasjenige einer zum Vergleich dienenden Normalflamme empfängt. Da das Auge den Grad der Helligkeit verschieden stark beleuchteter Flächen nicht beurteilen kann, so verändert man am einfachsten die Entfernungen a und b der zu vergleichenden Lichtquellen A und B so, daß die beiden Flächen gleich hell erscheinen, wobei dann die Entfernungen den Maßstab für die Leuchtkraft abgeben, nach dem Gesetz: Die Lichtstärken verhalten sich wie die Quadrate der Entfernungen von den Lichtquellen; $A:B = a^2:b^2$.

1. Lichteinheiten. Im Laufe der Zeit sind verschiedene Normalflammen in Aufnahme gekommen. In Frankreich ist die mit Rüböl gespeiste Carcel-Lampe in Gebrauch, in Amerika und England eine Normalkerze. Die sehr verbreitete englische Walratkerze (London Standard Spermaceti Candle) ist gekennzeichnet durch einen stündlichen Verbrauch von 120 Grains (7,77 g) bei 44,5 mm Flammenhöhe. Eine deutsche Normalkerze, vom Verein der Gas- und Wasserfachmänner i. J. 1868 eingeführt, besteht aus Paraffin; ihre Flammenhöhe soll 50 mm betragen. Die Kerze besitzt einen Durchmesser von 2 cm; ihr Docht ist aus einer bestimmten Anzahl Fäden zusammengewirkt; ein eingeflochtener roter Faden soll die Kerze jederzeit als Normalkerze zu erkennen geben.

Amylacetatlampe. Zur allgemeinen Anwendung ist in Deut-land die Lichteinheit nach Hefner von Alteneck (Journ. Gasbel. 1[illegible] 766) gekommen. Sie ist zu definieren als „die Leuchtkraft einer in ru-stehender, reiner atmosphärischer Luft frei brennenden Flamme, wel-

Fig. 117.



aus dem Querschnitt eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Doc-aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 innerem und 8,3 mm äußerem Durchmesser und 25 mm freisteher Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm ' Rande des Dochtröhrchens aus und wenigstens 10 Minuten nach (

Anzünden gemessen". Fig. 117 gibt eine Konstruktionszeichnung, während Fig. 118 die Ansicht der Lampe veranschaulicht. Der in der Röhre steckende Docht, aus losen oder umsponnenen Baumwollfäden bestehend, soll die Röhre vollständig ausfüllen. Seine Bewegung zur Regulierung der Flamme erfolgt mittels gezahnter Rädchen und Getriebe. Als Flammenmesser dient das Visier *K* (Fig. 117). Statt dessen kann auch ein von Krüss angegebener optischer Flammenmesser Verwendung finden (vergl. Fig. 118), welcher das verkleinerte umgekehrte (reelle) Bild der Flamme auf einer mit Skala versehenen Mattglasscheibe entwirft. Zur Kontrolle der Normalien wird der Lampe eine auf das Dochtröhrchen aufzusetzende Lehre beigegeben, welche noch bis zur Visierlinie von *K* verlängert sein kann, um auch die richtige Lage des Visierblattes *q* zu kontrollieren. Als Brennmaterial dient reinstes Amylacetat, das von den Lieferanten der Lampe bezogen werden kann (S. Elster, Berlin, und A. Krüss, Hamburg)[1].

Fig. 118.



Nach den Ermittelungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt verhält sich die Leuchtkraft der deutschen Vereins-Paraffinkerze (VK) zu derjenigen des Hefnerlichts (HK) wie 1 : 1,2. Nach den von verschiedener Seite stammenden Ermittelungen bestehen die folgenden weiteren Beziehungen: 1 Hefnerkerze (HK) = 0,877 engl. Walratkerze = 0,826 deutsche Normalkerze = 0,09 Carcel.

2. *Photometer.* Das eigentliche Meßinstrument, im wesentlichen bestehend in der gegenseitigen Anordnung von Normalflamme, Vergleichsflamme und zu beleuchtender Fläche, kann in verschiedener Form zur Ausführung kommen. Ein sehr einfaches, für rohe Messungen jedoch brauchbares Photometer beruht auf dem Vergleich der von den beiden

[1]) Wie sehr es auf Reinheit des Brennmaterials ankommt, beweist u. a. der Umstand, daß die Einbürgerung der Hefnerlampe in Frankreich nur aus dem Grunde nicht vorwärtsschreiten will, weil man sich in dem Bezug von reinem Amylacetat auf das Ausland angewiesen sieht. (Journ. Gasbel. 1899, S. 339.)

Lichtquellen auf eine weiße Fläche geworfenen Schatten eines Stabes (Rumfords Photometer). Aus den Entfernungen des Stabes zu den Lichtquellen bei gleich starken Schatten berechnet sich das Verhältnis der Lichtstärken.

Große Verbreitung hat das Photometer nach Bunsen erlangt, welches auf der Beleuchtung eines mit Fettfleck versehenen weißen Papieres beruht, das in gerader Linie zwischen den beiden Lichtquellen verschoben wird, so daß es von beiden Seiten her Licht empfängt. Es gibt nun zwei Lagen, in welchen der Fettfleck zum Verschwinden kommt, indem die ungefettete Fläche so viel des von der einen Richtung herkommenden Lichtes reflektiert, als der Fettfleck selbst von

Fig. 119.

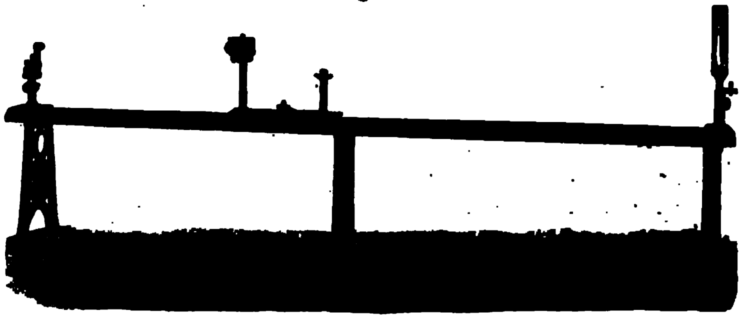
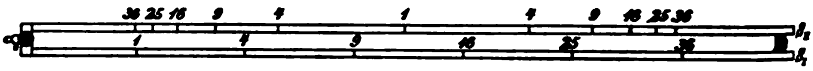


Fig. 120.



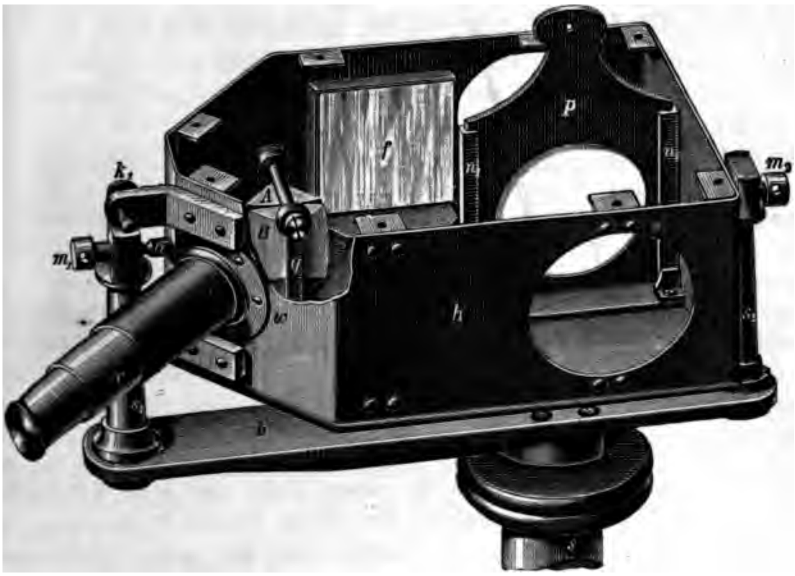
Licht aus der anderen Richtung hindurchläßt. Das Mittel der beiden Entfernungen entspricht der gleich starken Beleuchtung der beiden Seiten. — Man kann auch den Schirm direkt auf gleiche Beleuchtung einstellen, in welchem Falle sich der Fettfleck gleich stark gegen die umgebende helle Papierfläche abhebt. Um beide Seiten mit einem Blicke übersehen zu können, dient ein im Winkel hinter der Papierscheibe angeordneter doppelter Spiegel, in welchem die Bilder des Fettfleckes von beiden Seiten her zusammengerückt erscheinen.

Ein Normal-Photometer, konstruiert nach dem Bunsenschen Prinzip von der Lichtmeßkommission des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern, ist durch Fig. 119 veranschaulicht. Die Photometerbank ist 2,5 m lang und mit zwei Teilungen S_I und S_{II} (Fig. 120) versehen; rechts trägt sie in fester Stellung den Gasbrenner (Nullpunkt der Teilung), an welchem die Lichtmessung erfolgen soll, links eine

Hefnerlampe, gleichfalls in fester Stellung. Der Photometerschirm (Kopf, Diaphragma mit Spiegelgehäuse) ist auf einem verschiebbaren Wagen angeordnet; ein Zeiger unterhalb desselben weist auf die Skala S_{II}, Fig. 120, der Photometerbank, welche die Lichtstärken direkt abzulesen gestattet. Diese Anordnung, bei welcher die beiden Lichtquellen festen Abstand haben, ist besonders für die Helligkeitsbestimmungen stärkerer Lichtquellen zu empfehlen.

Man kann aber auch Photometerschirm und Normalflamme in festen Abstand bringen, indem man die letztere auf den Schirmhalter

Fig. 121.

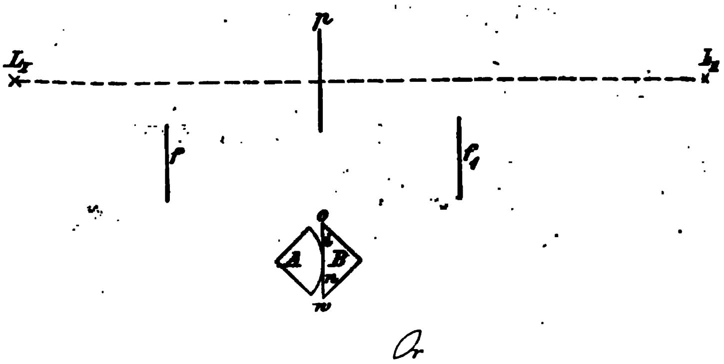


des Wagens stellt, den Schirm selbst auf den zweiten Halter am Wagen, so daß er also wieder zwischen die beiden Lichtquellen zu ruhen kommt. Für diese Anordnung hat dann die Skala S_I (Fig. 120) auf der Photometerbank Geltung. —

Einen hohen Grad der Vervollkommnung hat das Photometer erhalten, indem das Diaphragma nach Bunsen ersetzt wurde durch den Photometerkopf nach Lummer und Brodhun (Fig. 121). Dieser besteht aus einem Gehäuse *h*, in welchem die völlig undurchsichtige, aber weiße Scheibe *p* von beiden Seiten her beleuchtet wird durch die zu vergleichenden Lichtquellen L_I, L_{II} (vergl. Fig. 122). Das von der Scheibe reflektierte Licht wird nun auf einer Seite von dem Spiegel *f*, auf der anderen Seite von einem entsprechenden, *f* parallelen Spiegel

(f_1) nach den Glasprismen A und B geworfen, deren eines (A) mit seiner bis auf einen kleinen Kreis kugelig geschliffenen Hypotenusenfläche gegen die völlig glatte Fläche des anderen (B) angepreßt ist. Bei dieser Anordnung beleuchtet nun die Lichtquelle L_{II}, bezw. die rechte Seite des Schirms p durch Reflexion des Spiegels f_I die Fläche oi—nw des Prismas B, von wo aus das Licht weiter nach dem Auge des Beobachters bei r reflektiert wird. Es tritt, wenn nicht gleichzeitig Licht von L_I kommt, als helle Fläche mit mittlerer dunkler Kreisscheibe in die Erscheinung, indem das die Kreisfläche in treffende Licht auch durch das Prisma A hindurchgeht, als ob B und A ein einziger Glaskörper wären. — Kommt andererseits nur Licht von L_I, so kann solches nur durch den zwischen in liegenden Kreis nach dem Auge des Beschauers gelangen, welcher also in diesem Falle eine helle Kreisfläche auf dunklem Grunde wahrnimmt. Bei gleich starker Beleuchtung von beiden Seiten verschwindet der Unterschied, das Auge erblickt eine einzige, gleichmäßig beleuchtete Fläche. Auf diese hat man demnach beim Photometrieren einzustellen. — Es ist leicht einzusehen, daß infolge geringer Verschiedenartigkeit der beiden Flächen der Scheibe p, verschieden reflektierender Wirkung der Spiegel f, sowie durch ungleiche Lichtdurchlässigkeit bezw. Reflexionswirkung der Prismen A und B eine absolute Gleichseitigkeit des Photometerkopfes nicht zu erwarten ist. Um jedoch etwaige Verschiedenheiten ausmerzen zu können, ist der Apparat auf der Trägersäule s um eine vertikale Achse drehbar angeordnet, wodurch ermöglicht wird, die Beobachtung nach Drehung des Photometerkopfes um 180° zu kontrollieren. Die beiden Stellungen des Apparates werden durch Anschlag der Schraube k_1 an die Säulen m_1 bezw. m_2 gesichert. Aus dem Mittel der beiden Ablesungen ergibt sich der richtige Wert für die Leuchtkraft.

Fig. 123.



3. Leuchtkraft des Gases. Die Bestimmung der Leuchtkraft des Gases oder von Brennern erfordert nun die folgende weitere Versuchsanordnung. Der Versuchsraum muß matt schwarz gestrichen sein und darf von außen nicht das geringste Licht empfangen. Doch muß er leicht gelüftet werden können, da bei steigendem Kohlensäuregehalt des meist kleinen Raumes die Helligkeit der Flamme abnimmt. — Um reflektiertes Licht aus dem Versuchsraum fernzuhalten, empfiehlt sich die Anwendung von Blenden. — Handelt es sich bloß um Feststellung der Leuchtkraft des Gases, so hat zu dem Versuch stets ein und derselbe „Normalgasbrenner" zu dienen, dessen Art nach günstigstem Stundenkonsum und Beschaffenheit unter Umständen besonders zu vereinbaren ist. Eine allgemein gültige Norm hierüber besteht merkwürdigerweise noch nicht. Die eine Gasanstalt oder Stadt ermittelt die Leuchtkraft ihres Gases beim Brennen in offener Flamme entweder bei 142 oder 150 l stündlichem Gasverbrauch, die andere benutzt den Argandbrenner mit beiläufig 120 l Stundenkonsum. Als Versuch eines einheitlichen Brenners ist der Elstersche Normal-Argand (mit Glaszylinder von 210 mm Höhe von Schott u. Gen. in Jena) anzusprechen; derselbe ist für 150 l Stundenkonsum berechnet.

In jedem Falle muß das Gas mittels einer Experimentiergasuhr (nach Elster) gemessen werden; eine solche gestattet Ablesung des Stundenverbrauchs bei 1 Minute dauernder Beobachtung. Mittels Mikrometerhahns kann nach mehrfachem Probieren der Gasverbrauch bis auf 1 l genau eingestellt werden. Sehr zu empfehlen ist die Einschaltung eines Gasdruckreglers (Experimentier-Regulator nach Elster), welcher indessen nur kleinere Druckschwankungen ausgleicht, eine Kontrolle des Gaskonsums nach längerer Unterbrechung des Versuches jedoch nicht ersparen kann.

Wo es auf rasche Einstellung und gleichzeitige Überwachung des Gasdurchgangs ankommt, empfiehlt sich der statische Augenblicksgasmesser (Compteur de poche) von Giroud[1]), dessen Anzeigen allerdings für jedes bestimmte Gas zu kontrollieren sind, der jedoch in dauernder Verbindung mit der Gasuhr große Annehmlichkeit bietet.

Wenn die Normalflamme längere Zeit gebrannt hat, ohne ihre Höhe weiter zu ändern (bei der Hefnerlampe ist die Stetigkeit schon nach 10 Minuten erreicht), so kann zur Lichtmessung geschritten werden. Man verfährt zweckmäßig in der Weise, daß man den Photometerwagen behufs mehrerer Einstellungen abwechselnd von links und rechts nach dem neutralen Punkte führt; aus den Ablesungen ist dann das Mittel zu nehmen.

[1]) Bezugsquellen s. Journ. Gasbel. 1903, S. 200, 260, 280.

Will man die Anzeige der Photometerbank durch direkte Messung bestätigen, so sind die Entfernungen der beiden Lichtquellen bis zum Photometerschirm mittels des Maßstabes auszumessen und die Längen zu quadratieren; die Lichtstärken verhalten sich dann (nach S. 651) wie die Quadrate der zugehörigen Entfernungen[1]).

4. Leuchtkraft von Gasglühlicht (vergl. auch Abschnitt VII, S. 666). Wegen der erheblichen Lichtstärken (bis 100 HK) bedarf es entweder einer besonders langen Photometerbank (von Jul. Pintsch, Berlin-Fürstenwalde), oder man bedient sich besser einer Zwischenlichtquelle, deren absolute Leuchtkraft gegenüber der Amylacetatlampe durch einen Vorversuch festzustellen ist. Als Vergleichslicht dient die Flamme eines genau regulierten Argandbrenners oder eine kleine elektrische Glühlampe, welche von einer Akkumulatorenbatterie unter Regulierung des Stromes durch einen Vorschaltwiderstand gespeist wird. — Eine besondere Photometerbank für gewöhnliches und intensives Gasglühlicht nach Carpenter und Helps ist beschrieben im Journ. Gasbel. 1903, S. 1031.

Der Farbunterschied des Auerlichts gegenüber den Vergleichslichtquellen verursacht einige Schwierigkeiten beim Einstellen der Lichtgleichheit, über welche man nur durch häufige Übung hinwegkommt.

Beim Photometrieren von Glühkörpern ist zu beachten, daß die Größe der Lichtstrahlung nach verschiedenen Richtungen selbst in ein und derselben wagerechten Ebene verschieden ist. Es erwächst hieraus die Notwendigkeit, den Brenner um seine Vertikalachse zu drehen, um so die Leuchtkraft von verschiedenen (etwa 4) Seiten zu bestimmen und ein Mittel ziehen zu können. Eine praktische Vorrichtung zu diesem Zweck hat Krüss angegeben (Journ. Gasbel. 1901, S. 698).

Der Gasverbrauch bei gewöhnlichen Glühlichtbrennern soll 115 bis 130 l betragen, der Druck 35 bis 40 mm. (Vergl. Vorschriften der Lichtmeß-Kommission, Journ. Gasbel. 1901, S. 697). — Wenn die Leuchtwirkung von Glühkörpern festgestellt werden soll, so ist darauf zu achten, daß stets derselbe Brenner in Benutzung kommt, auf welchen die Glühkörper aufgehängt werden.

Umgekehrt wird man sich zum Vergleich der Leistung von Brennerkonstruktionen stets desselben Glühstrumpfes zu bedienen haben, der sich mit einiger Vorsicht wiederholt umhängen läßt[2]).

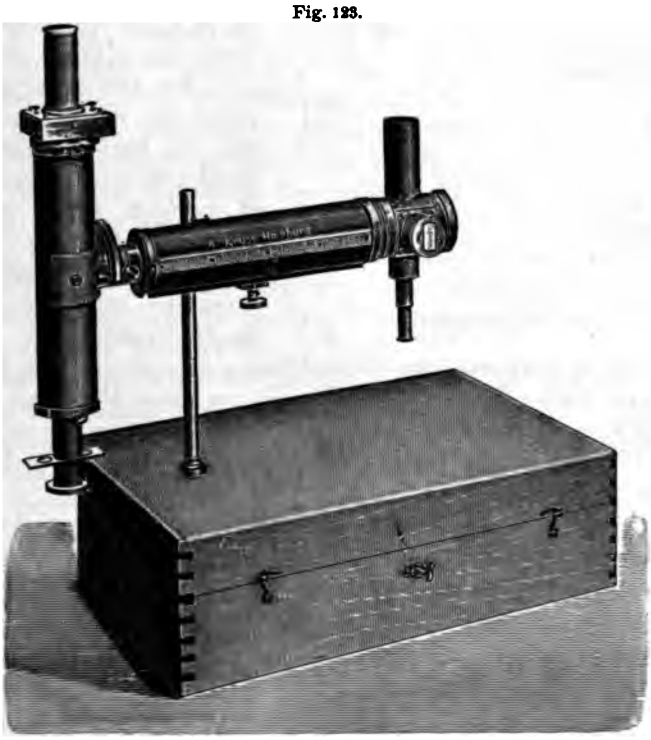
---

[1]) Vergl. auch „Vorschriften für das Photometrieren von Leuchtgas; zusammengestellt von der Lichtmeß-Kommission des deutschen Vereines von Gas- und Wasserfachmännern". Journ. Gasbel. 1898, S. 828 ff.

[2]) Verfasser stellte zwischen zwei gebräuchlichen Brennersorten unter Benutzung des nämlichen Strumpfes und gleichem Gasverbrauch (120 l) die folgenden Unterschiede fest: Brenner A: 108,5 HK.; Brenner B: 83,0 HK.

5. *Flächenhelligkeit.* Zur Bestimmung der Helligkeit beleuchteter
en dient in vorzüglichster Weise das Photometer von L. Weber,
123, dessen Prinzip an der schematischen Zeichnung Fig. 124 er-
rt werden soll. An dem horizontalen, am Stativ befestigten
e *A* ist das Rohr *B* drehbar angeordnet, durch welches vom
ar O aus die zu prüfende Fläche betrachtet werden kann. Gleich-
ꝫ erblickt der Beschauer infolge totaler Reflexion am Prisma *P*
das Licht der Benzinkerze *L*, deren Leuchtkraft durch besonderen

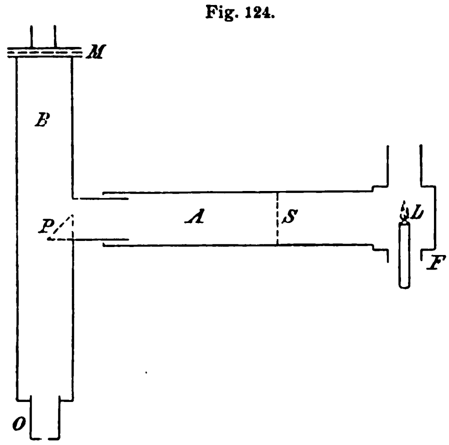
Fig. 123.



uch zu ermitteln und konstant zu erhalten ist, indem man die
menhöhe nach einem am Tubus *F* angebrachten Flammenmesser
Mattglasskala regelt. Dieses Licht beleuchtet die Milchglasplatte *S*,
he im Rohre *A* durch ein Getriebe verschiebbar ist, unter Mar-
ung der Entfernung vom Licht an einer Millimeterskala. Man hat
lso leicht in der Hand, durch Verschiebung der Milchglasplatte
he Helligkeit im ganzen Gesichtsfeld herzustellen, und weiß dann,
die Helligkeit der zu prüfenden Fläche der bekannten Helligkeit
Milchglasplatte gleich ist. Bei der Photometrierung stark beleuch-

teter Flächen bedarf es der Abblendung, zu welchem Ende vor die Objektivöffnung des Rohres *B* Milchglasplatten *M* von verschiedener Durchsichtigkeit, aber bekannten Lichtabsorptionskonstanten (*C*) eingeschaltet werden. — Sollte die vorgeschriebene Flammenhöhe der Vergleichskerze (2 cm) im Augenblick der Einstellung nicht ganz genau innegehalten sein, so ist eine Korrektion λ in Rechnung zu setzen, welche für je 1 mm Abweichung dem Wert von 1 Proz. entspricht.

Fig. 124.



Bei Ausführung des Versuches ist darauf zu achten, daß das Beobachtungsrohr *B* womöglich senkrecht gegen die zu prüfende Fläche gerichtet wird und daß der Apparat selbst keinen Schatten wirft. Wenn die Lichtwirkung z. B. einer Straßenlaterne geprüft werden soll, so setzt man eine weiße Fläche, etwa einen Bogen Zeichenpapier, dem Lichte aus und photometriert nun deren Helligkeit.

Das Ergebnis der Beobachtung wird in der Regel in Meterkerzen ausgedrückt, d. i. die Helligkeit, welche eine Fläche durch die Beleuchtung von der Lichteinheit aus 1 m Entfernung erhält.

Hat man z. B. nach erzielter Helligkeitsgleichheit an der Skala *r* mm abgelesen bei gleichzeitiger Abblendung der Fläche durch Milchglasplatten von der Absorptionskonstanten *C*, so beträgt die Helligkeit in Meterkerzen $H = C \frac{\lambda}{r^2} 10\,000$.

Da der Apparat vorzüglich zur Helligkeitsbestimmung in Straßen, Plätzen u. s. w. dient, so ist er für den bequemen Transport in einem Kasten untergebracht, auf welchem er auch mit seiner Stativstange aufgeschraubt werden kann. —

Einfachere Apparate zur Bestimmung der Flächenhelligkeit nach Wingen beschreibt Krüss im Journ. Gasbel. 1902, S. 738.

VII. Gasglühlicht (Glühstrümpfe).

Die Güte des Glühlichtstrumpfes hängt ab von Material und Art des Gewebes (Wolle, Ramie), sowie von der Reinheit und Zusammensetzung der Imprägnierung (Thor und Cer). Eine chemische Unter-

suchung der Einzelbestandteile erweist sich von geringem Wert, weil die Eigenschaften des Strumpfes beim Brennen schon durch äußerst geringe Verunreinigungen in ganz erheblichem Grade beeinflußt werden. Vom ungünstigsten Einfluß sind die Alkalien, welche das Schwinden der Glühkörper bedingen; gewöhnliche Erden vermindern die Leuchtkraft, desgleichen Eisen, welches aber mit der Zeit beim Brennen verflüchtigt und so unschädlich wird.

Unter Umständen kann es erwünscht sein, die Gesamtmenge der Leuchterden (Thor + Cer) zu erfahren. Unabgebrannte Strümpfe (1 bis 2 Stück) werden mit heißem Wasser ausgelaugt, der Auszug filtriert, mit einigen Tropfen HNO_3 angesäuert und mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag wird im Platintiegel geglüht, das Oxyd gewogen.

Abgebrannte (transportable) Strümpfe müssen erst mit der 3-fachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure im Sandbad aufgeschlossen werden. Der äußerlich nicht veränderte Brei wird in die 20-fache Menge Wasser gegossen, woselbst sich die Sulfate in der Kälte nach 1-tägigem Stehen auflösen. Die weitere Behandlung erfolgt, nach Abstumpfung des großen Säureüberschusses mit Ammoniak, wie zuvor beschrieben. —

Für die praktische Prüfung von Glühstrümpfen kommen hauptsächlich die folgenden Eigenschaften in Frage.

Leuchtkraft. Sie wird bedingt a) durch die Reinheit der verwendeten Leuchterden bezw. der Rohgewebe (s. oben); b) durch das Mischungsverhältnis von Thor und Cer; c) durch die Gesamtmenge an Leuchterden (mit deren Menge nimmt die Leuchtkraft ab); d) durch die Art des Gewebes. Mit Wollgeweben erzielt man bis 20 Proz. höhere Leuchtkraft gegenüber Ramie. — Näheres über die Leuchtkraftbestimmung von Glühkörpern s. S. 658.

Die ***Formbeständigkeit*** (Schwinden beim Brennen) hängt in erheblichem Grade ab a) von der Art des Gewebes; b) vom Alkaligehalt (s. oben); c) von der Gesamtmenge der Leuchterden (mit deren Menge wächst die Beständigkeit); d) von der Härtung des Strumpfes mit Preßgas. — Die Formbeständigkeit beeinflußt ihrerseits wieder die Leuchtkraft. Durch das Schwinden der feinfasrigen Oxydfäden sowohl wie auch durch die grobsinnige Formveränderung des Strumpfes (sog. Taillenbildung) nimmt die Leuchtkraft ab.

Zur Erkennung der Formbeständigkeit dient der Dauerversuch, der mit Lichtmessung verbunden werden kann. Aber auch ohne solche zeigt ein Glühstrumpf schon meist nach 1 bis 5-stündigem Brennen, wobei nur der erforderliche Gasverbrauch (etwa 115 l) einzuhalten ist[1]), alle seine Eigenschaften nach der Seite der Formbeständigkeit.

---

[1]) Zu diesem Zweck eignet sich vorzüglich der S. 657 erwähnte Augenblicksgasmesser von Giroud.

Die *Festigkeit* gegen mechanische Einflüsse wird wieder in hohem Grade beeinflußt durch a) Material und Webart des Rohgewebes, b) Stärke der Imprägnierung. — Einen Apparat zur Prüfung der Festigkeit abgebrannter Glühkörper mittels Rüttelbewegung hat Drehschmidt[1]) angegeben. Nach einem von Vautier eingeschlagenen Weg wird die Festigkeit nach Maßgabe des Luftdruckes bestimmt, den der Glühkörper unter der Spannung eines allmählich aufgeblasenen Gummisäckchens aushält, über welches er gestülpt wurde (Journ. Gasbel. 1904, S. 365).

VIII. Gasreinigung.

A. Frische Masse.

Zur Absorption des Schwefelwasserstoffs aus dem Rohgas, dessen Gehalt etwa 1 Proz. beträgt, dient auf dem Kontinent als sogenannte Reinigungsmasse ganz allgemein natürliches oder künstliches Eisenoxydhydrat, gelegentlich auch Braunsteinabgänge. Die Masse wird nicht selten mit Sägemehl vermengt, um in den Reinigerkästen dem Gas keinen zu großen Widerstand entgegenzusetzen. Durch Auslüften der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Masse in Gegenwart von Wasser regeneriert sich Oxydhydrat unter Abscheidung von Schwefel, und es hängt nun der Wert einer Masse für den Reinigungsbetrieb davon ab, wie oft sie regeneriert werden kann und wieviel Schwefel im ganzen sie aufzunehmen vermag, bevor sie praktisch unbrauchbar wird. Der Eisenoxydgehalt einer Masse ist keineswegs ausschlaggebend in dieser Frage; einmal, weil nur hydratisiertes Oxyd die gewünschte Wirkung hat, dessen Menge sich analytisch nicht einmal feststellen läßt, wenn organische Substanz zugegen ist, wie gewöhnlich; sodann, weil die physikalische Beschaffenheit der Masse — deren Lockerungsgrad — von bedeutendstem Einfluß auf die Absorptionsfähigkeit ist; endlich die Reaktion. Saure Massen, wie gewisse Rasenerze, beginnen erst dann „anzugreifen“, wenn sie durch Ammoniak aus dem Rohgas alkalisch geworden sind. In gewissen Fällen mag jedoch die chemische Analyse schätzbare Anhaltspunkte über den zu prüfenden Wert von Reinigungsmasse bieten; so z. B., wenn es sich um den Vergleich handelt von gleichartigen Materialien entweder des nämlichen Fundorts oder der nämlichen Art der künstlichen Herstellung, insbesondere, da die Eisenoxydgehalte innerhalb sehr weiter Grenzen — von 40 bis 80 Proz. — schwanken können (Bunte, Journ. Gasbel. 1887, S. 1064). Für alle anderen Fälle — und in zuverlässigster Weise auch für diesen einen — läßt sich der Wirkungswert der Masse nur durch besondere, dem prak-

[1]) Bezugsquelle: Magnus Saß, Berlin N, Brunnenstr. 33.

tischen Betrieb möglichst angepaßte Versuche ermitteln, indem man nämlich feststellt, wieviel Schwefelwasserstoff die Probe wenigstens bis zur erstmaligen Sättigung zu absorbieren vermag.

1. *Feuchtigkeit* bestimmt man an einer guten Durchschnittsprobe von 200 bis 300 g, die auf einem Papier ausgebreitet mehrere Stunden über kleiner Flamme bei etwa 80° getrocknet wird und dann etwa 1 Tag an der Luft liegen bleibt.

2. *Eisenoxyd und -oxydul.* Die lufttrockene Masse wird zur Entnahme einer kleineren Durchschnittsprobe bis auf den letzten Rest durch ein 360 Maschensieb (Angabe der Maschenzahl auf 1 qcm) gegeben. Ein Teil davon wird im Mörser aufs feinste pulverisiert und dient nun zur weiteren Untersuchung.

2,5 g des Pulvers werden zur Zerstörung organischer Substanz ausgeglüht und sodann in einer Porzellanschale mittels Salzsäure gelöst unter schließlichem Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat. Man dampft auf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und filtriert von Kieselsäure und unlöslichen Beimengungen in einen 250 ccm-Kolben, den man bis zur Marke füllt. Hiervon werden 100 ccm, entsprechend 1 g Substanz, entnommen und mittels Zinnchlorürlösung titriert, um die Gesamtmenge des Eisens als Eisenoxyd zu erfahren. Näheres über die titrimetrische Bestimmung enthält das Kapitel „Eisen“, S. 32. (Vergl. auch Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. I, S. 288).

Zur gesonderten Ermittelung des Oxyds löst man wieder 2,5 g Substanz mittels Salzsäure, aber diesmal in dem 250 ccm-Kolben unter Hindurchleiten von Kohlensäure, um jede Oxydation auszuschließen. Nach vollständiger Lösung und Abkühlung füllt man bis zur Marke, läßt absitzen und titriert von der geklärten Flüssigkeit 100 ccm mittels Zinnchlorürs, wie bei der ersten Bestimmung, wobei sich aber das Oxydul nicht beteiligt. Letzteres ergibt sich aus dem Unterschied der beiden Bestimmungen, indem man die restliche Eisenoxydmenge mit 0,9 multipliziert.

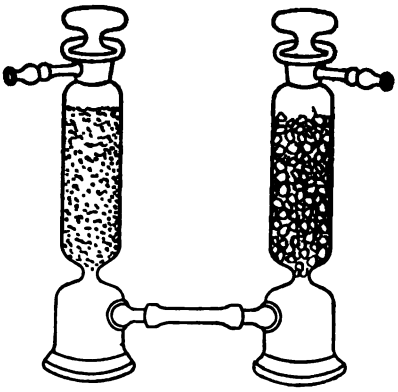
3. *Schwefelwasserstoffabsorption.* Zur vergleichsweisen Wertbestimmung verschiedener Massen behandelt man die Proben mit Schwefelwasserstoff bezw. Rohgas und bestimmt dann den ausgeschiedenen Schwefel, eventuell nach mehrmaliger Regeneration.

a) Zur Schwefelung der Masse mit Rohgas setzt Knublauch (Journ. Gasbel. 1882, S. 806) die zu prüfenden Materialien, darunter jedenfalls eine bekannte, als „Normale“ zu behandelnde Masse in parallel geschalteten Röhren dem Gasstrom (Betriebsrohr vor der Reinigung) aus bis zur vollständigen Sättigung (nach 3 bis 4 Tagen), und untersucht dann die Proben auf Feuchtigkeit und Schwefelgehalt, um die Befunde mit denjenigen der Normalmasse vergleichen zu können.

Die Mängel dieser Methode sind ersichtlich. Der Vorzug, daß sie sich dem großen Betrieb anlehnt, wird wieder zu nichte durch die wechselnde Beschaffenheit des Rohgases, das insbesondere durch seine Teerausscheidungen, die vor dem Reiniger noch lästig werden, der Schwefelwasserstoffabsorption bald früher, bald später ein Ende setzt. Daher die Notwendigkeit, eine Vergleichsmasse stets mit zu untersuchen. Bei der starken Verschmierung durch Teer kommt die Masse in der ungünstigsten Weise zur Untersuchung, so daß ihr absoluter Wirkungswert bei mehrfacher Regeneration doch nicht zur Anschauung gelangt. Endlich ist es ein ungünstiger Umstand, daß die Untersuchung äußerst langwierig und nur in der Gasanstalt möglich ist.

β) Schwefelung der Masse mit reinem Schwefelwasserstoffgas führt rascher zum Ziel und liefert für die vergleichende Bewertung verschiedener Proben einwandsfreien Zahlen. Drehschmidt[1]) entwickelt den Schwefelwasserstoff aus dem Kippschen Apparat und befreit ihn zunächst von Sauerstoff, um unerwünschte teilweise Regeneration der Masse während des Versuches zu verhüten, indem er ihn durch eine mit Eisenoxydhydrat beschickte U-Röhre leitet. Dieses wird in Schwefeleisen verwandelt, als welches es den Sauerstoff zurückhält, indem es regeneriert. Auf seinem weiteren Wege wird der Gasstrom getrocknet in einem Zylinder mit glasiger Phosphorsäure und einem zweiten Zylinder mit Calciumchlorid. Zur Aufnahme der für die Schwefelung bestimmten Masse dient ein Paar Muenckescher Gastrockentürme, Fig. 125, die mit ihrem unteren Tubus durch ein kurzes Schlauchstück verbunden sind. Der eine der Zylinder wird mit der abgewogenen Probe beschickt, 25 g Masse, die man durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite gegeben, in einer Porzellanschale mit 3 g Sägemehl vermengt und mit 5 bis 10 ccm Wasser angefeuchtet hatte. Was beim Einbringen an der Schale hängen bleibt, wird mit Filtrierpapier zusammengewischt und damit zu dem Übrigen gegeben. Der zweite Zylinder enthält in seiner unteren Hälfte glasige Phosphorsäure, in der oberen Chlorcalcium. Er dient zur Zurückhaltung der Wasserdämpfe, welche beim Versuch

Fig. 125.



[1]) Post, Chemisch-techn. Analyse, 2. Aufl., Bd. II, S. 710 und Muspratt, Techn. Chemie, 4. Aufl., Bd. V, S. 470.

durch den Gasstrom aus der Masse fortgetragen werden, und die sich inbesondere bei der Verwandlung des Hydrates in Schwefeleisen bilden. — Vor Beginn des Versuches wird die Luft aus dem Zylinderpaar durch Hindurchleiten von Leuchtgas oder Kohlensäure verdrängt, dann werden die gut eingefetteten Hahnstopfen zugedreht, und das Ganze wird auf einer Wage tariert, die auf Belastung von 500 g eingerichtet ist und für 0,1 g noch deutlichen Ausschlag gibt. Jetzt erst wird der Schwefelwasserstoff in langsamem Strom durch die Masse geleitet, so daß die Blasen des Gasstroms in einer Wassertauchung eben noch gezählt werden können. Wenn die Probe ganz schwarz geworden ist und die Wärmeentwicklung nachgelassen hat bezw. der Zylinder wieder abgekühlt ist, leitet man noch 1 Stunde weiter hindurch und verdrängt dann den Schwefelwasserstoff durch Hindurchleiten von Leuchtgas oder Kohlensäure (von der Trockenvorrichtung ab). Die Hahnstopfen des Zylinderpaares werden jetzt zugedreht, dieses selbst von der Trockenvorrichtung gelöst und wieder gewogen. Die Gewichtszunahme bezeichnet direkt den aufgenommenen Schwefel.

B. Gebrauchte Masse.

Für den Gasanstaltschemiker hat die Untersuchung von gebrauchter Reinigungsmasse den doppelten Zweck, einerseits zu prüfen, wie weit die Masse im Betriebe ausgenutzt wird, und andererseits die Bestandteile festzustellen, welche das Material für den Verkauf wertvoll machen. Für den Betrieb kommt hauptsächlich die Menge des Schwefels in Betracht, welcher bei der Reinigung aufgenommen wurde und der sich bei der Regeneration in Gestalt von freiem Schwefel ausscheidet. Je öfter die Masse regeneriert werden konnte, bezw. je mehr Schwefel sie aufzunehmen vermochte, ohne für den praktischen Gebrauch unwirksam zu werden, um so besser hat sie sich bewährt, und der Betriebsführer kann hiernach leicht einer Masse den Vorzug geben gegenüber einer anderen. Für den Verkauf handelt es sich in erster Linie um Feststellung der Mengen Cyan bezw. Ferrocyan oder Berliner Blau, nach dessen Gehalt die Masse bezahlt wird; erst in zweiter Linie kommt auch Schwefel in Frage, sowie Rhodan- und Ammoniumsalze; diese beiden letzteren allerdings mehr im negativen Sinn, indem ihre Gegenwart bei der Gewinnung von Blau gewisse Unbequemlichkeiten verursacht, so daß sie den Verkaufswert der Masse herabzudrücken vermögen. Große Mengen davon weisen auf schlechte Waschung des Gases hin, die einmal den Verlust an Ammoniak bedingt, sodann ein geringeres Ausbringen an Ferrocyan, indem das Ammoniak im Reiniger zur Rhodanbildung Anlaß gibt. — Eine Bestimmung des Raumgewichtes ist unter

Umständen erforderlich, wenn man das Gewicht des Lagerbestandes abschätzen will.

a) Probenahme. Sofern nur die Betriebskontrolle beabsichtigt ist, verursacht die Entnahme einer guten Durchschnittsprobe aus der Füllung eines Reinigerkastens keine weiteren Schwierigkeiten, namentlich da es auf den Feuchtigkeitsgehalt hier nicht ankommt, indem man mit im Exsikkator getrockneten Proben arbeiten kann. Fast unmöglich ist es jedoch, eine einwandsfreie Durchschnittsprobe von dem für den Verkauf bestimmten großen Haufen zu gewinnen, auf welchen Reinigerfüllungen von wechselnden Gehalten, namentlich in Bezug auf Feuchtigkeit, aufeinander geschüttet sind. Wie leicht einzusehen, führt das oft zu Reklamationen zwischen Käufer und Verkäufer im Hinblick auf den angezeigten Ferrocyangehalt, und beide sollten sich daher stets einigen, ihren Untersuchungen eine und dieselbe, vom dritten Unparteiischen gezogene Probe zu Grunde zu legen. Diese ist als Mischprobe aus möglichst zahlreichen Stellen aus dem Innern des Haufens zu entnehmen, am besten mittels eines langgestielten Probelöffels, in einem geräumigen Pulverglas (5 bis 10 l Inhalt) mit Glasstopfen oder Gummikappe einzuschließen und daselbst durch Drehen und Schütteln des Gefäßes tüchtig durchzumischen. Verhältnismäßig gute Durchschnittsproben erhält man durch Probenahme während des Verladens nach Bd. I, S. 14 u. 563.

b) Feuchtigkeit. Um die Masse ohne Wasserverlust bequem pulverisieren, in kleineren Mengen nochmals mischen und für die Analyse zur Einwage bringen zu können, trocknet man eine größere Probe bis zur Gewichtskonstanz an der Luft. —

Zu verwerfen ist die von Knublauch (Journ. Gasbel. 1889, S. 450) vorgeschlagene und leider vielfach übliche Trocknung bei 50 bis 60° C., da bei dieser Wärme bereits Cyanverluste eintreten (vergl. auch Feld, Journ. Gasbel. 1903, S. 562).

c) Schwefel[1]. Seine Bestimmung erfolgt durch Ausziehen lufttrockner Masse (s. unter b) mittels Schwefelkohlenstoffs, event. mit nachfolgender Oxydation zu Schwefelsäure.

α) Extraktion im Soxhlet-Apparat. 15 g des Pulvers werden in eine Papierpatrone eingepackt und in dem Apparat untergebracht. Man befeuchtet die Patrone sogleich mittels einer möglichst nahe gehaltenen Pipette durch Schwefelkohlenstoff, damit das Pulver vermöge der Adhäsion zusammengehalten wird, während es später durch das aus dem Rückflußkühler herabtropfende Lösungsmittel aufgestäubt würde, so lange es noch trocken ist. Der Extraktionsapparat wird mittels eines gut schließenden durchbohrten Korkstopfens auf einen 200 ccm fassenden

---

[1]) Vergl. auch Bestimmung des „Gasschwefels“, Bd. I. S. 271.

urierten Rundkolben aufgestellt, in welchen man etwa 100 ccm frisch destillierten Schwefelkohlenstoff gegeben hatte. Man destilliert auf dem Wasserbade, die aufsteigenden Dämpfe verdichtet man am besten durch einen aufgesetzten Kugelkühler (nach Soxhlet). 20 Extraktionen genügen zur vollkommenen Auslaugung der Masse[1]). — Aus dem durch aufgenommenen Schwefel goldgelb gefärbten Kolbeninhalt destilliert man das Lösungsmittel ab und erhitzt sodann bei offenem Kolben auf dem Wasserbade, wobei man die erstarrende Schwefelmasse durch Drehen des Kölbchens an dessen Wänden verteilt. Zum Schlusse leitet man durch den erwärmten Kolben einen Luftstrom, um die schweren Schwefelkohlenstoffdämpfe vollständig zu entfernen. Die Gewichtszunahme des Kölbchens entspricht der Schwefelmenge in 15 g Masse. Es werden so aus guten Massen etwa 6 g Schwefel gefunden, entsprechend 40 Proz.

β) Drehschmidt (Journ. Gasbel. 1892, S. 269) hat für die Schwefelextraktion einen Apparat angegeben, in welchem auch die Feuchtigkeitsbestimmung vorgenommen wird, allerdings nur unter Anwendung sehr kleiner Proben. Als Trocken- und gleichzeitig als Extraktionsgefäß dient ein Porzellantiegel mit Siebboden, ähnlich demjenigen von Gooch, mit ausgebördeltem Rand. Mit letzterem wird er zur Vorbereitung in die in Fig. 126 gezeigte Saugvorrichtung eingehängt und mit etwas in Wasser aufgeschlämmtem Asbest beschickt, den man auf dem Siebboden festsaugt und mit Alkohol und Äther auswäscht. Nach dem Glühen wägt man in den tarierten Tiegel 10 bis 20 g Originalmasse ein und bestimmt den Feuchtigkeitsgehalt derselben durch Trocknen bei etwa 90°. Tiegel samt Inhalt wird hierauf in einen mit Wulst versehenen Glasaufsatz eingehängt, Fig. 127, dessen Verbindung mit Kühler und dem das Extraktionsmittel enthaltenden Kölbchen aus der Abbildung leicht verständlich ist. Bei der Destillation steigen die Schwefelkohlenstoffdämpfe zwischen Glaswand und Tiegel hoch, verdichten sich im Kühler und fallen in Tropfen auf den Tiegelinhalt, um mit Schwefel beladen durch den Siebboden in das Kölbchen zurückzufließen.

γ) Reinigung des Schwefels. In der Regel ist der extrahierte Schwefel nicht ganz rein, sondern durch teerige Bestandteile aus dem Rohgas verunreinigt. Für genauere Bestimmungen oxydiert man einen aliquoten Teil des Schwefels und bestimmt die gebildete Schwefelsäure. Man erwärmt etwa $^1/_2$ g des Schwefels auf dem Wasserbade bei

---

[1]) Es empfiehlt sich, direktes Sonnenlicht vom Apparat fernzuhalten, da unter dessen Einfluß nach des Verfassers Wahrnehmung eine nicht unbedeutende Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs unter Ausscheidung von Schwefel sowie von stark gefärbten, hochsiedenden organischen Stoffen vor sich geht.

aufgelegtem Uhrglas mit rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,48), die man in kleinen Mengen hinzufügt. Wenn aller Schwefel gelöst ist, was mehrere Stunden Zeit erfordert, so engt man die Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade ein und dampft zweimal mit konz. Salzsäure bis auf einige ccm ab, filtriert von Kieselsäure und fällt in der klaren Lösung die Schwefelsäure mittels Baryumchlorid. $S = Ba\,SO_4 \times 0{,}1873$.

Man kann auch nach Willeny (Chem. Centrbl. 1897, I, S. 334) direkt eine kleine Probe der pulverisierten Masse, 1 bis 2 g, mit Schwefelkohlenstoff extrahieren und den gesamten ausgezogenen und

Fig. 126.



Fig. 127.



gut getrockneten Schwefel im nämlichen Kölbchen mittels 25 ccm konz. Salzsäure und einigen Kryställchen Kaliumchlorat oxydieren. Nach Verjagen des Chlors und Verdünnung mit Wasser wird die Schwefelsäure ausgefällt. —

An Stelle der umständlichen Reinigung durch Oxydation versetzt Verfasser den Schwefelkohlenstoff-Auszug einfach mit etwas Pottasche und 1 g Blutkohle und läßt über Nacht stehen. Das Filtrat hinterläßt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nach α) ganz reinen Schwefel.

d) Cyan[1]. Von den Verbindungsformen teils bekannter, teils unbekannter Art, in welchen das Cyan in der Gasreinigungsmasse auftritt,

---

[1]) Über Cyanbestimmung in Reinigungsmasse vergl. auch Bd. I, S. 563 ff.

sind nun diejenigen für den Käufer von Interesse, welche sich als Ferrocyan extrahieren lassen zur fabrikatorischen Verarbeitung auf Ferrocyankalium, Berlinerblau und alle anderen Cyanpräparate. Es handelt sich demgemäß im wesentlichen um unlösliches Ferrocyan, $Fe_7(NC)_{18}$, und kleine Mengen Cyanammonium (NH_4CN), welche ihrer Gesamtmenge nach zu bestimmen und entweder als freies Cyan, Ferrocyankalium oder Ferrocyan (Berlinerblau, Blau) zum Ausdruck zu bringen sind. — In der Regel wird nur Angabe des Blaugehaltes verlangt, bezogen auf Originalmasse, sowie des Feuchtigkeitsgehalts der letzteren (S. 666). Ist der Cyan- bezw. Blaugehalt n in lufttrockener Masse bestimmt und war der Feuchtigkeitsgehalt der Originalmasse gleich F, so enthält die letztere $\frac{100-F}{100} \times n$ Proz. von der gesuchten Cyanverbindung.

a) Die als Knublauchs Methode (Journ. Gasbel. 1889, S. 450ff.) bekannt gewordene Bestimmungsart des Ferrocyans lehnt sich an die Verarbeitung der Masse im großen an: Die lufttrockene Probe wird mittels Kalilauge ausgelaugt, aus der Lösung das Ferrocyan mittels Eisenchlorid und Salzsäure behufs der Reinigung als Berlinerblau abgeschieden, das Blau wieder in Lauge gelöst; in dieser Flüssigkeit, welche von wertlosen Cyanverbindungen befreit ist, wird das Ferrocyan nach dem Ansäuern mittels Kupfersulfatlösung titriert, welch letztere auf Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Gehalt empirisch eingestellt ist. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung $K_4FeCy_6 + 2\,CuSO_4 = Cu_2FeCy_6 + 2\,K_2SO_4$. Das Verschwinden des löslichen Ferrocyansalzes, welches durch Ausbleiben der Blaureaktion bei einer Tüpfel- oder Filtrierprobe gegen Eisenchlorid erkannt wird, bezeichnet das Ende der Titration.

Für einheitliche Untersuchung sind folgende Lösungen vorgeschrieben. Kalilauge: 10-proz.; — Eisenchloridlösung: 60 g $FeCl_3$ + 200 ccm HCl (konz.) zu 1 l; — Ferrocyankaliumlösung: 4 g $K_4FeCy_6 + 3\,H_2O$ zu 1 l; — Kupfersulfatlösung: 12 bis 13 g im Liter. Im übrigen verfährt man, unter einigen Abweichungen von der Originalvorschrift, zweckmäßig wie folgt.

Die Ferrocyankaliumlösung bereitet man aus reinstem Präparat, das man leicht erhält durch rasche Krystallisation aus heiß konzentrierter und filtrierter Blutlaugensalzlösung, Absaugen des Krystallmehles mittels der Wasserstrahlpumpe und Trocknen desselben im Exsikkator. Einstellung der Kupfersulfatlösung erfolgt gegen 50 ccm Ferrocyankaliumlösung, die man in einer Porzellanschale mit 2,5 ccm Schwefelsäure (1 : 5) versetzt. Man läßt die Kupferlösung aus einer in $^1/_{10}$ ccm geteilten Bürette einfließen unter beständigem Rühren mit einem Glasröhrchen, das man auch zur bequemen Entnahme von Pröbchen benutzen kann. Sobald man keine weitere Fällung von braunem Ferrocyankupfer

mehr wahrnimmt, streicht man einen Flüssigkeitsfaden auf Filtrierpapier. Solange sich letzteres infolge seines geringen Eisengehaltes an den Wasserrändern der ausgeflossenen Probe noch blau färbt, muß mit der Titration fortgefahren werden. Eine scharfe Endreaktion kann durch diese Tüpfelprobe nicht erwartet werden; sie dient aber zur bequemen Orientierung, indem man nach ihrem Versagen mit der Entnahme von Filterproben beginnt. Hierzu dienen Filterchen von etwa 2,5 cm Durchmesser, die man auf ein Probierröhrchen, das einen Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung enthält, aufsetzt[1]. Man bringt eine Probe mit Hilfe des Glasröhrchens auf das Filter, welches nach Abgabe einiger klarer Tropfen wieder in die Schale zurückgebracht wird. Die Titration gilt als beendigt, wenn die letzte Filterprobe mit einem Tropfen sehr schwacher Eisenchloridlösung nach einer Minute keine Blaufärbung mehr zeigt. Dem Titer der angewandten Ferrocyankaliumlösung entsprechen ungefähr 13 ccm Kupfersulfatlösung, und es entspricht 1 ccm Kupferlösung $= \frac{50 \times 0{,}004}{\text{ccm } Cu\,SO_4}$ Ferrocyankalium ($K_4\,Fe\,Cy_6 + 3\,H_2\,O$).

Zur Auslaugung der Probe zersetzt man 10 g des lufttrockenen Pulvers in einem 250 ccm-Kolben mittels 50 ccm der Kalilauge und schüttelt nun häufig während einer zweistündigen Extraktionszeit. Man füllt dann bis zur Marke und gibt noch weitere 5 ccm Wasser hinzu (um dem Volumen der Masse Rechnung zu tragen), schüttelt durch, läßt etwas absitzen und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter, die ersten Anteile wiederholt, bis zur vollständigen Klärung.

Die Reinigung des Auszuges erfolgt durch Eintragen von 100 ccm des dunklen Filtrats in ein Becherglas, das 25 ccm der heißen Eisenchloridlösung enthält[2]; dann Abfiltrieren des Blauniederschlages aus der etwa 80° warmen Flüssigkeit auf einem Faltenfilter, kurzes Waschen mit kochend heißem Wasser, Zurückbringen des Niederschlages samt Filter in das Becherglas, Zersetzen daselbst mit 20 ccm der 10-proz. Lauge und tüchtiges Verrühren des Inhaltes zu einem Brei, den man in einen Kolben von 250 ccm Inhalt einspült und bis zur Marke mit Wasser verdünnt. — Da Schwefelwasserstoff, dessen Gegenwart in den Auszügen nicht gerade selten ist, gleichfalls Kupfer fällt, die Titration also zu hoch ausfallen würde, so hat man sich von seiner Abwesenheit erst durch Prüfung mit Nitroprussidnatrium zu überzeugen. Beim Eintreten deutlicher Reaktion entfernt man den Schwefelwasserstoff durch

---

[1]) Nicht jedes Filtrierpapier ist hierzu geeignet; bewährt hat sich Papier No. 597 von Schleicher & Schüll.

[2]) Die vorgeschriebene Eisenchloridmenge genügt nicht immer; wenn der Niederschlag nicht tief blau wird, muß man den Zusatz vermehren.

Schütteln der Lösung mit etwa 1 g kohlensaurem Blei. Auf alle Fälle filtriert man jetzt durch ein trockenes Faltenfilter.

Zur Titration des gereinigten Auszuges werden je 50 ccm (entsprechend $10 \times {}^2/_5 \times {}^1/_5 = 0{,}80$ g Masse) desselben mit 5 ccm Schwefelsäure (1 : 5) angesäuert und mittels des Kupfersulfats genau so titriert, wie bei der Einstellung des letzteren auf die Vergleichslösung. Aus mehreren Titrationen ist das Mittel zu nehmen. Man kann schon nach der ersten Titration der Tüpfelprobe bei den übrigen entraten.

Es berechnet sich aus dem Ergebnis der Titration: $K_4\,Fe\,Cy_6 + 3$ aq. $= \frac{\text{ccm Verbrauch}}{\text{Kupfertiter}} \cdot 25$ Proz. — Zu weiteren Umrechnungen dienen folgende Faktoren: Ferrocyankalium $= 0{,}678$ Berlinerblau $Fe_7\,(NC)_{18} =$ 0,3695 Cyan. Für die Umrechnung auf Originalsubstanz ist S. 669 die Formel gegeben. —

Bei genauer Innehaltung des vorbeschriebenen Untersuchungsganges liefert die Methode richtige Ergebnisse[1]). Die Vorschläge von Schwartz (Chem.-Ztg. 1902, S. 874), sowie von Popplewell (Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 225) zur Abkürzung der Knublauchschen Methode mit Hilfe warmer Extraktion der Masse können als Verbesserungen nicht bezeichnet werden, weil durch die eingeschlagenen Maßnahmen Cyan in erhöhtem Grade durch Rhodanbildung verloren geht. (Vergl. Feld, Journ. Gasbel. 1903, S. 664.)

β) Die Methode von Feld (Journ. Gasbel. 1903, S. 561 ff.) gründet sich auf die Zersetzung der Eisencyanverbindungen durch lösliche Quecksilbersalze und folgende Destillation des Quecksilbercyanids durch Säure. Die übergehende Blausäure wird in Kalilauge aufgefangen und zur Bestimmung mit Silbernitratlösung titriert. — Als besonders geeignet

[1]) Zu irrigen Ergebnissen kommt man, wie auch Feld (Journ. Gasbel. 1903, S. 561 ff.) nachgewiesen hat, wenn man die Probe nach Knublauchs Vorschrift behufs der Trocknung künstlich erwärmt hatte, weil so das Cyanammonium verloren geht. Auch die vorgeschriebene 15 stündige Extraktionszeit verursacht Cyanverluste. Weitere Fehler werden bedingt, wenn man den nach der nämlichen Vorschrift empfohlenen Tupftiter als Endreaktion wählt. Es ist ganz klar, daß an einer kleinen Probe Filtrat in der wenn auch nur 1 cm dicken Schicht die Blaureaktion länger verfolgt werden kann, als an einem Tropfen auf Filtrierpapier. (Die von Knublauch angegebene Erklärung für den Unterschied der beiden Titerarten entbehrt der Begründung.) — Die nach Knublauchs Originalvorschrift erhaltenen Befunde bleiben also hinter den wirklichen Gehaltszahlen zurück, wie auch folgender Vergleich der gefundenen Blaugehalte von 3 verschiedenen Proben zeigt:

a) nach Knublauchs Vorschrift . .	8,55 Proz.	9,37 Proz.	8,95 Proz.
b) desgl., vom Verfasser abgeändert .	9,15 -	10,66 -	10,07 -
c) nach dem Feldschen Verfahren .	9,15 -	—	—

für die Aufschließung der Probe, die man erst mit Eisenoxydulsalz und Kalilauge versetzt hat (zur Überführung freien Cyanalkalis in Ferrocyankalium), hat sich das Flüssigkeitsgemisch von $Hg\,Cl_2$ mit 3 bis 4 Mol $Mg\,Cl_2$ erwiesen, aus welchem Ätzalkalien kein Quecksilberoxyd ausfällen. Andererseits wird alles freie Alkali unter Ausscheidung von Magnesiumhydroxyd in Chlorid übergeführt: $2\,K_4\,Fe\,Cy_6 + 6\,KOH + 3\,Mg\,Cl_2 = 2\,K_4\,Fe\,Cy_6 + 3\,Mg\,(OH)_2 + 6\,K\,Cl$ (l. c. S. 565). Kocht man diese Lösung, welche noch unzersetztes Magnesiumchlorid enthält, mit überschüssigem Quecksilberchlorid, so entsteht Quecksilbercyanid: $2\,K_4\,Fe\,Cy_6 + 8\,Hg\,Cl_2 + 3\,Mg\,(OH)_2 = 6\,Hg\,Cy_2 + Hg_2\,Cl_2 + Fe_2\,(OH)_6 + 3\,Mg\,Cl_2 + 8\,K\,Cl$ [1]. —

Dementsprechend gestaltet sich die Bestimmung des gesamten, als Ferrocyan gewinnbaren Cyans wie folgt (l. c. S. 644) [2].

Je nach dem Cyangehalt der Masse werden 0,5 bis 2 g (an der Luft getrocknet oder besser feucht, im Originalzustand) mit 1 ccm N.-$Fe\,SO_4$ und mit 5 ccm 8 N.-$Na\,OH$ in einer glasierten Porzellanschale mit glasiertem Pistill 5 Minuten lang zerrieben, dann mit etwa 10 ccm 3 N.-$MgCl_2$-Lösung vermischt und mit heißem Wasser in einen 600 bis 750 ccm fassenden Erlenmeyerkolben (aus Jenaer Glas) gespült. Man setzt weitere 20 ccm 3 N.-$Mg\,Cl_2$-Lösung hinzu und soviel Wasser, daß das Gesamtvolum schließlich 150 bis 200 ccm beträgt. Man kocht 5 Minuten, fügt 100 ccm heiße $^1/_{10}$ N.-$Hg\,Cl_2$-Lösung hinzu und kocht weiter 5 bis 10 Minuten.

Zum Entbinden und Auffangen der Blausäure dient folgender Apparat. Der vorerwähnte Kochkolben mit seinem Reaktionsinhalt wird mit Gummistopfen. Tropftrichter und Verbindung nach einem Kühler ausgestattet [3]. Ein etwas kleinerer Erlenmeyerkolben, mit 20 ccm 2 N.-Natronlauge beschickt, dient als Vorlage. Ein Eintauchrohr mit Kugelansatz hat nur ganz geringe Tauchung; es soll im Gummistopfen leicht verschiebbar sein, da es gegen Ende der Destillation hochgezogen werden muß. Eine mit Wasserfüllung vorgelegte U-Röhre dient zur leichteren

[1]) Die weitere Begründung der sorgfältig ausgearbeiteten Methode, die auch lösliches Ferrocyan sowie Cyanalkali getrennt zu bestimmen gestattet, ist in der Originalschrift nachzulesen.

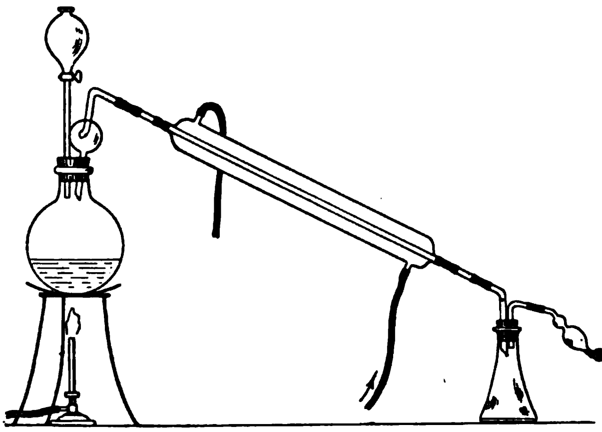
[2]) Für etwa 50 Untersuchungen bereitet man die folgenden Reagensmengen, die nach Feld annähernd nach Maßgabe der Verbindungsgewichte bezw. deren Vielfachen hergestellt werden. a) N.-$Fe\,SO_4$ (28 g gelöst, verdünnt zu 100 ccm). — b) 8 N.-$Na\,OH$ (96 g zu 300 ccm). — c) 3 N.-$Mg\,Cl_2$ (612 $Mg\,Cl_2 \cdot 6\,aq.$ zu 2 l). — d) $^1/_{10}$ N.-$Hg\,Cl_2$ (68 g zu 5 l). — e) 4 N.-$H_2\,SO_4$ (220 ccm zu 2 l). — f) 2 N.-$Na\,OH$ (80 g zu 1 l). — g) $^1/_4$ N.-KJ (12,5 g zu 300 ccm). — h) $^1/_{10}$ N.-$Ag\,NO_3$ genau (17,0 g $Ag\,NO_3$, geschmolzen, zu 1 l: event. Titerprüfung gegen mit Soda neutralisierte $^1/_{10}$ N.-$H\,Cl$).

[3]) Abb. s. Originalschrift, l. c. S. 563. — Für Verbindung der Röhren soll nur neuer, starker Paragummischlauch verwendet werden.

Überwachung des Destillationsvorganges. Diesen läßt man unter geringer Druckverminderung vor sich gehen, indem man zwei das System schließende Saugflaschen von etwa 5 l Inhalt in sinngemäßer Weise auf Arbeitstisch und Fußboden aufstellt. Dadurch wird gleichmäßiger Gang der Destillation und Sicherheit gegen Austreten von Cyan beim Undichtwerden der Apparate, etwa auch durch Bruch, gewährleistet. Trotzdem kann man empfehlen, den Apparat unter einem Abzug aufzustellen.

Wenn der Destillationsapparat in Bereitschaft steht, so läßt man aus dem Tropftrichter zum noch heißen Inhalt der Kochflasche 30 ccm 4 N.-Schwefelsäure hinzufließen und destilliert 20 Minuten, die letzten 5 Minuten unter Aufhebung der Tauchung in der Vorlage, um das etwas

Fig. 128.



hochgezogene Eintauchrohr mit dem überdestillierenden Wasser auszuspülen. Nach Entfernung der Flamme schließt man den Abfluß der Saugflaschen und öffnet den Tropftrichterhahn, damit Luft in den Apparat strömen kann. —

Witzeck (Journ. Gasbel. 1904, S. 545) gibt für die Destillation den Fig. 128 abgebildeten vereinfachten Apparat an. Zur Aufnahme der zu destillierenden Flüssigkeit dient ein runder Schottscher Kolben von 700 ccm Inhalt. Ein doppelt durchbohrter Gummistopfen nimmt einerseits einen mit dem Liebigschen Kühler verbundenen Tropfenfänger, andererseits einen kleinen Scheidetrichter zur Einführung der Säure auf. Der vorgelegte Erlenmeyerkolben sowie ein daran anschließendes Dreikugelrohr sind mit Natronlauge beschickt.

Titration des in der Vorlage verschluckten Cyanwasserstoffs erfolgt nach Zusatz von 5 ccm $^1/_4$ N.-KJ mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung direkt in dem

alkalischen Destillat[1]). Sobald ein Tropfen einfallender Silberlösung nicht mehr gelöst wird, sondern als Trübe hinterbleibt, gilt die Reaktion als beendigt. Die Jodlösung erleichtert die Erkennung des Endpunktes.

1 ccm $^1/_{10}$ N.-Ag NO_3-Lösung entspricht 0,014092 g K_4 Fe Cy_6 . 3 H_2O bezw. 0,0095556 g Fe_7 $(NC)_{18}$ (Berlinerblau).

Beispiel. 2 g Reinigungsmasse, wie vorbeschrieben aufgeschlossen und destilliert; Destillat entschwefelt, auf 200 ccm aufgefüllt; 100 ccm Filtrat (= 1 g Masse) verbrauchen 11,68 ccm $^1/_{10}$ N. Ag NO_3, entspr. 11,16 Proz. Berlinerblau.

Die Feldsche Methode verdient wegen ihrer Zuverlässigkeit den Vorzug vor allen zur Zeit bestehenden Verfahren der Cyanbestimmung. Die Untersuchung kann zudem in 1 Stunde zu Ende geführt werden.

γ) Über die Drehschmidtsche Methode vergl. Bd. I, S. 567. Schon Burschel (Journ. Gasbel. 1893, S. 7) und Lubberger (ibid. 1898, S. 124) haben dargetan, daß die an dieses Verfahren geknüpfte Voraussetzung, auch die nicht an der Blaubildung sich beteiligenden Cyanide an Quecksilber binden zu können, für manche Gasreinigungsmassen unzutreffend ist. Auch Feld (Journ. Gasbel. 1903, S. 664) hat nachgewiesen, daß die nach der Drehschmidtschen Aufschließmethode erhaltenen Werte hinter den wirklichen Gehalten zurückbleiben. Bestätigt werden diese Beobachtungen noch durch Popplewell (Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 225).

Andere Bestimmungsmethoden des Cyans in Reinigungsmasse — Ermittelung des Eisens im Ferrocyan nach Moldenhauer und Leybold (Journ. Gasbel. 1889, S. 155), Donath und Margosches (Zsch. angew. Chem. 1899, S. 345), Schwartz (Chem.-Ztg. 1902, S. 874), direkte Titration desselben mit Chamäleon nach de Haën (Annalen der Chemie und Pharmazie, Bd. 90, S. 160) oder saurer Zinklösung nach Gasch (Journ. Gasbel. 1889, S. 966), vergl. Bd. I, S. 563 ff. — sind nach den oben beschriebenen gleichfalls als überholt anzusehen.

e) Ammoniak. Zur Bestimmung des in wasserlöslicher Form in der Reinigungsmasse enthaltenen Ammoniaks laugt man eine Probe ungetrockneter Masse von 50 g nach Übergießen mit 0,5 l kaltem Wasser[2] unter öfterem Umrühren 1 Tag lang aus und filtriert dann durch ein trockenes Filter. 200 ccm der Flüssigkeit (entsprechend 20 g Masse) werden mit Lauge destilliert, das abgetriebene Ammoniak in Normalsäure aufgefangen, der Säureüberschuß zurücktitriert. Näheres s. im folgenden Kapitel IX, „Bestimmung des Gesamtammoniaks im Gaswasser", S. 680.

[1]) Sollte das Destillat infolge geringen Schwefelgehaltes trüb sein, so schüttelt man erst mit etwas Bleikarbonat, verdünnt auf 200 ccm, filtriert und titriert 100 ccm.

[2]) Nach Feld (Journ. Gasbel. 1903, S. 563) erleichtert man die spätere Filtration durch Zusatz von einigen ccm Magnesiumchloridlösung.

Will man das an Ferrocyan gebundene Ammoniak mitbestimmen, so destilliert man 10 g Masse direkt mit Lauge in geräumigem Kolben oder in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Hals, um Überschäumen der Flüssigkeit zu verhüten. Die Differenz des in diesem Destillat gefundenen Ammoniaks gegen das vorher bestimmte wasserlösliche Ammoniak bezeichnet den Gehalt des in Form von Ferrocyanammonium vorhandenen.

f) Rhodan. *a*) Destillationsmethode nach Feld (Journ. Gasbel. 1903, S. 561 ff.). Diese beruht auf der Beobachtung, daß Rhodanverbindungen, mit Salzsäure über Aluminium destilliert, quantitativ in Ammoniak, Kohlenstoff und Schwefelwasserstoff zerfallen: $3\,KCNS + 4\,Al + 18\,HCl = 3\,KCl + 4\,AlCl_3 + 3\,NH_4Cl + 3\,C + 3\,H_2S$. Letzterer wird mit Jodlösung titriert. Da auch die in Reinigungsmasse vorkommenden Thiosulfate Schwefelwasserstoff abspalten, so müssen diese erst zerstört werden durch Kochen der Probe mit Quecksilberchlorid- und Magnesiumchloridlösung, die man durch etwas Magnesiumoxyd alkalisch gemacht hatte: $Na_2S_2O_3 + HgCl_2 + MgO = HgS + 2\,NaCl + MgSO_4$.

Die Rhodanbestimmung gestaltet sich demgemäß wie folgt (l. c. S. 605, 645).

10 g der Probe werden mit 50 ccm Wasser und 30 ccm 3 N.-$MgCl_2$ gekocht, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr bemerkbar ist. Dann fügt man 2 g MgO und 25 ccm $^1/_{10}$ N.-$HgCl_2$ hinzu, kocht wieder $^1/_4$ Stunde zur Zerstörung des Thiosulfates, läßt abkühlen, verdünnt zu 200 ccm und filtriert. 100 ccm Filtrat (= 5 g Masse) werden mit Salzsäure über Al destilliert.

Der zur Destillation dienende Kochkolben wird mit Tropftrichter versehen und mit 6 Röllchen Aluminiumblech (je 20 cm lang und $^1/_2$ cm breit) beschickt. Eine anschließende erste Vorlage[1]) dient zur Aufnahme überdestillierenden Wassers und wird deshalb von außen gekühlt. Eine zweite und dritte Vorlage wird mit gemessenen Mengen $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und je 2,5 ccm 4 N.-HCl[2]), eine vierte mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung beschickt. Wie bei der Cyanbestimmung nach der Feldschen Destillationsmethode (S. 672) wird auch hier unter Druckverminderung gekocht; eine 10 l fassende Saugflasche beschließt daher das Apparatensystem. (Abb. s. Originalschrift, l. c. S. 604.)

Nachdem die zu untersuchende Probe — im vorliegenden Fall 100 ccm des Filtrates — in den Kochkolben zum Al gegeben ist und man sich von der Dichtheit des Apparates überzeugt hat, hebt man

[1]) Die Vorlagen liefert F. A. Kühnlenz in Frauenwald i. Thüringen.

[2]) Die Salzsäure verhindert Jodverbrauch durch überdestillierende Cyanwasserstoffsäure: a) $HCN + 2\,J = CNJ + HJ$; b) $CNJ + HCl = HCN + ClJ$; c) $ClJ + HJ = HCl + 2\,J$.

die Tauchung des Tropftrichters im Destillationsgefäß durch Emporziehen auf und leitet zur Verdrängung der Luft Kohlensäure durch die Apparatur, bis etwa 2 l Wasser aus der Saugflasche abgelaufen sind. Man schließt jetzt den Glashahn am Tropftrichter und führt durch diesen in den inzwischen zum Sieden erhitzten Kolbeninhalt 20 ccm 4 N.-HCl ein. Da die Wasserstoffentwickelung sehr stürmischen Verlauf nimmt, so muß jetzt vorsichtiger erhitzt werden. Der Säurezusatz ist noch 2 bis 3 mal zu wiederholen. Während der Destillation, die im Ganzen bis auf $^1/_2$ Stunde auszudehnen ist, leitet man einen schwachen Kohlensäurestrom hindurch, so daß nicht mehr als 15 l aus der Saugflasche abfließen. Das Ende der Reaktion läßt sich erkennen, indem man durch das Aufsatzröhrchen der entfärbten ersten Kugel der zweiten Vorlage etwas frische Jodlösung tropfen läßt. — In der ersten Vorlage sich abscheidender graphitartiger Kohlenstoff stört die Analyse nicht.

Nach der Destillation schließt man den Wasserablauf der Saugflasche und läßt durch den Tropftrichter am Kochkolben langsam Luft eintreten, bis zum Druckausgleich. Der Inhalt der Vorlagen wird zusammengespült und überschüssiges Jod (ohne vorhergehende Abstumpfung der Säure) mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat und Stärke titriert.

Da $H_2S + 2\,J = 2\,HJ + S$, so entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung $= 0{,}002905$ CNS $= 0{,}003808\ NH_4CNS$. —

Beispiel. 100 ccm Filtrat = 5 g Gasreinigungsmasse auf vorbeschriebene Weise destilliert, brauchten 8,3 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung = 0,64 Proz. NH_4CNS[1].

β) Fällungsmethode. Sehr einfach, wenn auch weniger genau gestaltet sich die Bestimmung durch Ausfällen des mittels Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydierten Rhodans. 50 ccm (= 2,5 g Masse) des für die Ammoniakbestimmung (e, S. 674) vorbereiteten Auszugs werden mit Chlorbaryum versetzt, erhitzt, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird stark mit Salpetersäure versetzt und gekocht, das ausfallende Baryumsulfat zur Wägung gebracht (vergl. Bd. I, S. 571). 1 g $BaSO_4 = 0{,}2488$ g CNS $= 0{,}3262$ g NH_4CNS.

γ) Kolorimetrische Methode des Verfassers. 10 ccm des für die Ammoniakbestimmung (e, S. 674) hergestellten Auszuges, gleich 1 g Originalmasse, werden mit 90 ccm Wasser, 1 ccm Salzsäure und 1 ccm 5-proz. Eisenchloridlösung in ein Becherglas gegeben. In ein gleich großes Glas gießt man 100 ccm Wasser, 1 ccm Salzsäure, 1 ccm Eisenchloridlösung und läßt nun aus einer Bürette so viel $^1/_{100}$ N.-Rhodanlösung hinzufließen, bis Farbgleichheit mit den Rhodaneisentönungen hergestellt ist, was man beim Nebeneinanderstellen der beiden

[1]) Für gesonderte Bestimmung von Thiosulfat in Gasreinigungsmasse hat Feld (Journ. Gasbel. 1903, S. 604) einen der Rhodanbestimmung sich anschließenden Weg beschrieben.

Gläser auf eine weiße Unterlage leicht beobachten kann. 1 ccm $^1/_{100}$ N.-Rhodan = 0,000581 g CNS = 0,000762 g NH_4 CNS. — Für die geringen Rhodangehalte, welche in Gasreinigungsmassen meist vorkommen, leistet das Verfahren recht gute Dienste. —

C. Cyanschlamm.

Der durch das „nasse Verfahren" nach Knublauch, Bueb u. a. durch Auswaschung des Rohgases mit alkalisch gemachter Eisenvitriollösung erhaltene sog. Cyanschlamm enthält z. B. 14 Proz. $Fe_7(CH)_{18}$, davon die Hälfte als Blau und die Hälfte als Ferrocyankali, ferner 6 Proz. Ammoniak und 0,14 Proz. NH_4 CNS. Demgemäß gestaltet sich die Bestimmung der Bestandteile ähnlich wie diejenige der Gasreinigungsmasse.

Für die Bestimmung des Gesamtferrocyans nach Feld bringt man etwa 0,5 g des gut gemischten Schlammes zur Einwage und verfährt im übrigen genau, wie S. 671 beschrieben.

Für die Rhodanbestimmung nach S. 675 kommen 3 g Cyanschlamm in Arbeit, davon $^1/_3$ Filtrat = 1 g Probe zur Destillation.

Die Ammoniakbestimmung erfolgt nach Maßgabe des höheren Ammoniakgehaltes durch Destillation von 10 bis 25 ccm Cyanschlamm mit Lauge nach den S. 680 für die Bestimmung des Gesamtammoniaks im Gaswasser gegebenen Regeln.

IX. Gaswasser.

Die in dem Gasbereitungssystem auftretenden wäßrigen Kondensate und Waschwässer, welche aus der Vorlage, den Kühlern und den Wäschern (Scrubbern) nach einer gemeinsamen Grube geleitet werden und in der Gesamtheit das „Gaswasser" (Rohgaswasser) ausmachen, enthalten so gut wie alles Ammoniak aus dem Rohgas (vergl. S. 625) und einen beträchtlichen Teil der Kohlensäure sowie des Schwefelwasserstoffs. Demgemäß ist das Gaswasser im wesentlichen als eine Auflösung von Ammoniaksalzen aufzufassen, bei welchen die kohlensauren und die schwefelwasserstoffsauren Verbindungen den Hauptanteil haben (meist $^9/_{10}$ vom gesamten Gehalt). Außer diesen beiden Salzen kommen in untergeordneten Mengen noch vor die Ammoniakverbindungen der Schwefelsäure, Thioschwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Rhodan- und Ferrocyanwasserstoffsäure, nicht aber Cyanwasserstoffsäure, welche in allen Lehrbüchern irrtümlicherweise als ein Bestandteil des Gaswassers aufgeführt wird (vergl. Pfeiffer, Journ. Gasbel. 1898, 69). — Nach Art der genannten Salze macht man bezüglich des gesamten Ammoniakgehaltes im Gaswasser einen Unterschied zwischen

fixem und schwach gebundenem Ammoniak. Letzteres umfaßt die Verbindungen mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, von welchem im Rohgaswasser sowohl die primären als auch die sekundären Salze vorkommen. Für die Verarbeitung des Gaswassers auf Ammoniaksalze hat das die Bedeutung, daß man sämtliches schwach gebundene Ammoniak durch bloße Destillation dampfförmig übertreiben und in der Vorlage an Mineralsäuren binden kann, während sich der Anteil an fixem Ammoniak nur nach Hinzufügen von Alkali bezw. Kalk abtreiben läßt. Anders, wenn man Salmiakgeist gewinnen will; es müssen in diesem Falle vor der Destillation erst sämtliche Säureradikale an Kalk gebunden werden; woraus zu ersehen, daß die Kenntnis ihrer Menge im Gaswasser hier zunächst wichtiger ist, als diejenige des Ammoniakgehaltes.

Unter Rohgaswasser verstehen wir im folgenden das bei der Gasfabrikation schlechthin als „Gaswasser“ bezeichnete Produkt, wie es aus den verschiedenen Teilen des Apparatensystems, von der Vorlage bis zu den Reinigern, in der Ammoniakwassergrube zusammenläuft. Es enthält 1 bis 3 Proz. NH_3 in Form von Salzen.

Konzentriertes Ammoniakwasser ist ein durch Destillation im Kolonnenapparat angereichertes Rohgaswasser mit 15 bis 25 Proz. NH_3 (teilweise in freiem Zustand), das namentlich von kleineren Gasanstalten bereitet wird für den Versand an Fabriken, die sich mit der weiteren Verarbeitung auf Salmiakgeist und Ammoniaksalze befassen.

Vorgewärmtes Gaswasser ist ein Zwischenprodukt der Verarbeitung des Rohgaswassers auf Salmiakgeist, ohne vorangegangene Anreicherung. Es enthält etwa bis 2 Proz. NH_3, großenteils in freiem Zustand (vergl. S. 687).

a) Spezifisches Gewicht, Grädigkeit. In Gasanstaltsbetrieben ist es allgemein üblich, die Stärke des Gaswassers nach dem spez. Gewicht bezw. mittels der Baumèspindel zu beurteilen. Die Tätigkeit der Wäscher wird hiernach vornehmlich überwacht und geregelt. Rohgaswasser, insbesondere das von den Wäschern ablaufende, zeigt stets über 1 liegende spez. Gewichte, da das Ammoniak hier niemals in freiem Zustand, sondern stets in Form der primären oder gar sekundären Salze vorkommt. Man kann daher wohl im allgemeinen aus den spez. Gewichten des Rohgaswassers auf den Ammoniakgehalt schließen; das Unzulängliche für die genauere Bestimmung ergibt sich jedoch aus dem wechselnden Verhältnis, in welchem die primären und sekundären Salze, bei konzentriertem Gaswasser außerdem freies Ammoniak, nebeneinander vorkommen. Eine von Seidel[1]) aufgestellte Tabelle, in welcher die

[1]) Lunge-Köhler, Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. 4. Aufl., Bd. II, S. 88.

Ammoniakgehalte verschiedener Gaswässer zur Anschauung gebracht werden, die sich am Aräometer als gleichwertig erwiesen, zeigt deutlich die geringe Übereinstimmung der Beziehungen zwischen Grädigkeit und Ammoniakgehalt.

Grade Baumé	2°	2,5°	3°	3,5°	4°	4,5°	5°	6°
Spez. Gewicht	1,01	1,02	1,02	1,02	1,03	1,03	1,04	1,04
Proz. NH_3 Minimum	1,16	1,30	1,63	1,87	2,55	2,79	3,67	3,74
- - Maximum	1,77	2,65	2,45	2,72	3,40	3,53		

Zur Messung nach Baumégraden wird im Handel eine besondere Spindel für Gaswasser geführt, mit Skala von 10 Teilen, bei 14° R. geeicht. Gaswasser vom ersten Wäscher im System zeigt beispielsweise 6° Bé., solches von einem folgenden 4° Bé., dasjenige aus einem dritten und letzten 0,6° Bé. Standardwäscher liefern Wasser in einer mittleren Stärke von ungefähr 4° Bé.

Bei jeder weiteren Behandlung des Rohgaswassers — sei es durch sog. Konzentration, zur Anreicherung und bequemerem Versand des Wassers, sei es durch Vorwärmung für die Verarbeitung auf Salmiakgeist — versagt die spez. Gewichtsbestimmung jeden Anhalt über die Stärke des Gaswassers, da sich in demselben das Verhältnis des leichten Ammoniaks zu den schweren Gasen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zu Gunsten des Vorwiegens vom Ammoniak verschoben hat.

b) Schwach gebundenes und freies Ammoniak. In allen Fällen, wo es auf genaue Ermittelung des Ammoniakgehaltes ankommt, kann nur die Analyse entscheiden. Am einfachsten gestaltet sich die Bestimmung des schwach gebundenen Ammoniaks durch direkte Titration mit Hilfe von Indikatoren, welche durch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nicht wie von Mineralsäuren beeinflußt werden. Als solche sind verwendbar: Methylorange (wäßrige Lösung, 1 ‰) oder Dimethylamidoazobenzol (alkoholisch, 1 : 200).

Zur Ausführung des Versuches läßt man 10 ccm des Gaswassers oder noch weniger, wenn dessen Grädigkeit 6° Bé. überschreiten sollte, in ein Becherglas fließen, das man vorher mit etwa $^1/_4$ l Wasser und 2 Tropfen eines der genannten Indikatoren beschickt hatte. Man titriert nun ohne Verzug mit N.-Salzsäure, unter fleißigem Umrühren mit einem Glasstab. Man setze gegen Ende die Säure vorsichtig nur tropfenweise hinzu, da bei stark schwefelwasserstoffhaltigen Wässern der Indikator zerstört wird, sobald saure Reaktion eintritt. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch nicht, mehr als 10 ccm Gaswasser zur Titration zu bringen. 1 ccm N.-H Cl = 0,01706 g NH_3.

Das Ergebnis wird zweckmäßig ausgedrückt in Gramm Ammoniak, bezogen auf 1 l Gaswasser.

Beispielsweise brauchte man für 10 ccm eines Gaswassers von 4° Bé. bei der Titration 14,2 ccm Säure; somit sind in 1 l desselben enthalten: $\frac{14{,}2 \times 0{,}01706 \times 1000}{10} = 24{,}22$ g schwach gebundenes (bezw. freies) Ammoniak.

Für viele Fälle genügt schon die Bestimmung des schwach gebundenen Ammoniaks; so namentlich bei dem aus den Wäschern ablaufenden Gaswasser, welches fixes Ammoniak in nur untergeordneten Mengen enthält und in dieser Hinsicht nur geringen Schwankungen in seiner Zusammensetzung unterliegt.

c) Gesamtammoniak. *a*) Destillationsprobe. Für genauere Untersuchungen kann der gesamte Ammoniakgehalt in Gaswässern von verschiedenster Stärke, bis herab zu dem abgetriebenen Wasser der Ammoniaksalz- und Salmiakgeistfabrikation, in einfachster Weise nur durch Auskochen einer kleinen, eventuell mit Wasser zu verdünnenden Probe, Auffangen der Ammoniakdämpfe in titrierter Schwefelsäure und Zurückmessen des Überschusses ermittelt werden. Von verschiedenen Seiten wird behauptet, daß bei der Entbindung vermittelst ätzender Alkalien auch aus gewissen stickstoffhaltigen organischen Substanzen des Gaswassers Ammoniak gebildet und dadurch das Resultat zu hoch ausfallen würde. Man verwendet daher zum Abtreiben oft Kalk oder Magnesia; Verfasser konnte jedoch einen Unterschied bezüglich der auf die eine oder andere Art erhaltenen Ergebnisse nicht feststellen und gibt daher der einfacheren Anwendung von Alkali den Vorzug.

Die Versuchsanordnung besteht nach Fig. 129 im wesentlichen aus einem $^1/_2$ l-Kolben mit Gummistopfen und Tropfenfänger, Kühlrohr mit abwärts gerichtetem Ende. Besonderer Wasserkühlung bedarf es nicht, sofern die vorgelegte Schwefelsäure im Überschuß vorhanden ist und das Rohr stets unter den Flüssigkeitsspiegel der Vorlage taucht.

Zur Ausführung des Versuches füllt man den Kolben bis zur Hälfte mit Wasser und läßt nun das zu untersuchende Gaswasser aus einer Pipette, 10 bis 25 ccm, hinzufließen, je nach der zu erwartenden Stärke; (von der von den Wäschern ablaufenden Mischung werden im allgemeinen 25 ccm zu nehmen sein). Sodann fügt man unverzüglich 2 bis 3 ccm konz. Natronlauge zu dem Kolbeninhalt, setzt den Gummistopfen mit Tropfenfänger auf und kann nun mit dem Abdestillieren des Ammoniaks beginnen. Zum Auffangen desselben hatte man vorher 40 bis 50 ccm N.-Schwefelsäure in den als Vorlage dienenden Erlenmeyer-Kolben gegeben. Das Kochen muß so lange fortgesetzt werden, bis etwa die Hälfte der Flüssigkeit überdestilliert ist; der Inhalt der Vorlage kommt dabei selbst ins Kochen. — Die noch im Überschuß vorhandene Schwefelsäure wird nach Abkühlung der Vorlage

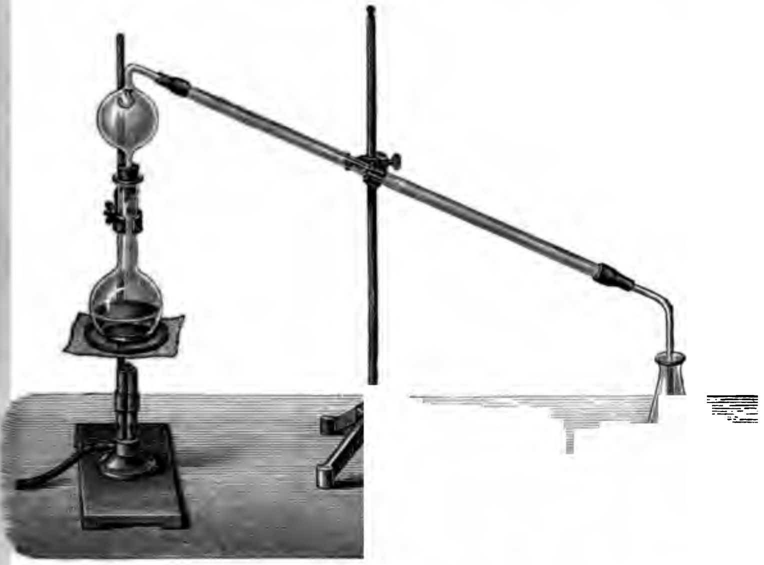
mit N.-Kalilauge unter Anwendung von Methylorange als Indikator zurückgemessen. Es entspricht wieder 1 ccm N.-Schwefelsäure = 0,01706 g Ammoniak.

Man hatte z. B. auf vorbeschriebene Weise 25 ccm von dem nämlichen Rohgaswasser destilliert, das zur Bestimmung des schwach gebundenen Ammoniaks gedient hatte; der Säureverbrauch sei jetzt zu 39,4 ccm N.-H_2SO_4 gefunden, so entspricht dies einem Gehalt von

$$\frac{39{,}4 \times 0{,}01706 \times 1000}{25} = 26{,}88 \text{ g gesamtem Ammoniak in 1 l.}$$

Das fixe Ammoniak ergibt sich aus dem Unterschied der Bestimmungen c) gegen b); sein Gehalt beträgt also in Rücksicht auf die unter b) und c) angezogenen Beispiele 26,88—24,22 = 2,66 g in 1 l.

Fig. 129.

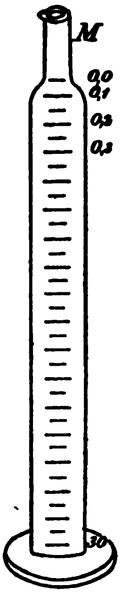


Im abgetriebenen Gaswasser, das bei der Verarbeitung auf Ammoniaksalze oder Salmiakgeist in Abfluß gerät, bestimmt man die rückständigen Anteile an Ammoniak, die bei richtigem Betrieb selten mehr als 0,1 g im Liter betragen werden, auf die nämliche Weise durch Destillation mit Alkali, indem man direkt 500 ccm ohne Verdünnung zum Versuch nimmt unter Vorlage von 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure; 1 ccm derselben entspricht 0,001706 g Ammoniak.

β) Knublauchs Ammoniakprober. Wenn Gaswasser mit Ätzkalk versetzt wird, so befindet sich in der Lösung das gesamte Ammo-

niak in freiem Zustand, und außerdem noch so viel Ätzkalk, als dem Lösungsvermögen des Wassers entspricht. Kennt man also das letztere, so kann man durch Titration einer klaren filtrierten Probe mit Säure (nach Abzug der auf die Kalklösung entfallenden Menge) den Ammoniakgehalt ermitteln. Die Löslichkeit des Kalkes in Gaswasser ist nun allerdings eine andere als in gewöhnlichem Wasser; sie ist aber für gleiche Sorten die nämliche und muß nur ein für allemal bestimmt werden, um den Korrektionswert für fernere Untersuchungen abgeben zu können. Auf dem angedeuteten Prinzip fußend, hat Knublauch (Journ. Gasbel. 1883, 291 u. 317) ein einfaches Verfahren und einen kleinen Apparat angegeben, den Ammoniakprober (Fig. 130), der in der Praxis des Gasanstaltsbetriebs vielfach Verwendung findet[1]). Zur Bestimmung werden 100 ccm Gaswasser in einem $^1/_2$ Litermeßkolben mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Mit dieser fünfmal verdünnten Flüssigkeit füllt man ein mit Stöpsel versehenes Fläschchen zu etwa $^3/_4$, gibt ein Stückchen gebrannten Kalk hinzu (etwa 5 g) und schüttelt gelegentlich während $^1/_2$ Stunde. Man filtriert und titriert nun je 50 ccm der klaren Lösung im Becherglase mittels besonders gestellter, dem Prober beigegebener Säure[2]), die mit Rosolsäurelösung versetzt ist, und mit welcher man den Ammoniakprober bis zur Marke *M* gefüllt hatte. Jeder Teilstrich des Zylinders bezeichnet $^1/_{10}$ Proz. Ammoniak; der von Marke *M* bis zur Marke 0,0 freigelassene Raum entspricht derjenigen Säuremenge, die zur Absättigung des in Lösung gegangenen Kalkes erforderlich ist, und welche ein für allemal empirisch festgestellt wurde. Nach diesbezüglichen Versuchen verbraucht die von 50 ccm fünfmal verdünnten Gaswassers gelöste Kalkmenge 3,7 ccm Normalschwefelsäure; jedoch ist von Lubberger (Journ. Gasbel. 1899, 1) nachgewiesen worden, daß das Löslichkeitsvermögen des Gaswassers von verschiedener Herkunft gegenüber Kalk ein verschiedenes ist. Abgesehen hiervon gibt die Methode bei Reihen einzelner Bestimmungen desselben Wassers gut übereinstimmende Resultate.

Fig. 130.



So wurden gefunden bei verschiedenen Proben Gaswassers:

a) nach der Destillationsprobe	1,795	1,901	1,958	2,006	2,332	% NH_3
b) mittels des Ammoniakprobers	1,75	1,97	1,81	1,95	2,37	- -

[1]) Der Ammoniakprober mit allem Zubehör wird von Leybolds Nachfolger, Köln (Schildergasse), geliefert.

[2]) Normalschwefelsäure, verdünnt im Verhältnis 1 : 1,7, sodaß je 1 ccm entspricht 0,01 g NH_3.

Zur Bestimmung des Gesamtammoniaks in abgetriebenem Gaswasser ist ein anders geeichter Prober mit zehnfach verdünnter Säure in Gebrauch.

γ) Ermittelung des Gesamtammoniaks nach Lubberger (Journ. Gasbel. 1899, 1). Diese Methode setzt die Kenntnis des Gehaltes an fixem Ammoniak voraus, welcher für Gaswasser ein und desselben Betriebes als konstant angenommen wird, und besteht im übrigen einfach in der Titration einer Probe nach dem unter b) S. 679 angegebenen Verfahren. Als Korrektionswert ist sodann nur noch der Gehalt an fixem Ammoniak hinzuzufügen, den man in einer Reihe von Versuchen durch Destillationsprobe im Verein mit der Titrationsprobe ermittelt hatte.

Die von manchen Autoren vorgeschlagene azotometrische Bestimmung des Ammoniaks, welche für Ammoniaksalze sehr gute Dienste leistet (vergl. S. 696), empfiehlt sich nach Donath und Pollak (Journ. Gasbel. 1897, S. 741) für Gaswasseruntersuchungen nicht.

d) Vollständige Analyse. Man wird nur ausnahmsweise in die Lage kommen, eine Gesamtanalyse des Gaswassers vornehmen zu müssen. Immerhin kann eine solche von Interesse sein, namentlich im Hinblick auf die weitere Verarbeitung des Gaswassers auf Ammoniaksalze oder Salmiakgeist, wobei sich der Aufwand an Kalk nicht nach der Größe des Ammoniakgehaltes, sondern nach der Menge der sauren Radikale zu richten hat. — Erstmalig ist von Dyson[1]) der Gang einer vollständigen Gaswasseranalyse angegeben worden; er fand z. B. in einem Gaswasser von Leeds die in folgender Aufstellung unter a) bezeichneten Gehalte; Verfasser bestimmte die unter b) aufgeführten Gehalte in vorgewärmtem Gaswasser, berechnet als Gramm im Liter.

		a) Rohgaswasser nach Dyson	b) Vorgewärmtes Gaswasser nach Pfeiffer	
Ammoniumkarbonat	g/l	39,16	12,93	Darin gebundenes NH_3 = 6,42 g/l
Schwefelammonium	-	3,03	0,86	
Ammoniumthiosulfat	-	2,80	1,30	
Ammoniumsulfat	-	0,19	0,82	
Ammoniumchlorid	-	14,23	1,78	
Ammoniumsulfocyanid	-	1,80	1,74	
Ferrocyanammonium	-	0,41	0,34	
Gesamtammoniak	-	20,50	19,35	

[1]) Journ. Gasbel. 1884, S. 688, berichtet aus Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, S. 229. Vergl. auch Cooke, ibid. 1901, S. 903.

Die Zusammensetzung ist schon bei Rohgaswasser, je nach Art der verwendeten Kohle, erheblichen Schwankungen unterworfen; Wässer aus verschiedenen Teilen des Apparatensystems zeigen unter sich naturgemäß die größten Verschiedenheiten, indem die schwerer flüchtigen Bestandteile mehr nach der Vorlage hin, die leicht flüchtigen nach den kälteren Teilen, insbesondere in den Wäschern, von dem Rohgas abgeladen werden[1].

Verfasser (Journ. Gasbel. 1898, S. 69) untersuchte Gaswasser in Anlehnung an den von Dyson (l. c.) eingeschlagenen Analysengang, doch mit einigen wesentlichen Abweichungen, wie folgt:

α) Gesamtammoniak. Destillation von 20 ccm Gaswasser mit Natronlauge unter Vorlage von 50 ccm N.-Schwefelsäure; nach S. 680 unter c).

β) Schwach gebundenes bezw. freies Ammoniak. Direkte Titration von 10 ccm Gaswasser mit N.-Salzsäure und Dimethylamidoazobenzol als Indikator; nach S. 679 unter b).

γ) Kohlensäure. 50 ccm Gaswasser werden eingetragen in filtrierte klare Auflösung von Chlorcalcium in Ammoniakflüssigkeit, die sich in einem Erlenmeyer-Kolben befindet. Man läßt den Niederschlag von Calciumkarbonat bei verschlossenem Kolben über Nacht stehen, filtriert dann rasch und wäscht den Kolben samt Filtrat dreimal mit Wasser nach. Sodann übergießt man das Filter samt Niederschlag in einem Becherglas mit etwa $^1/_4$ l Wasser, verrührt, setzt einen Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzu und so viel ganz dünner ($^1/_{10}$ N.-) Salzsäure, bis die Flüssigkeit eben neutral erscheint. Man läßt nun etwa 20 ccm N.-Salzsäure hinzufließen und spült mit weiteren 5 ccm solcher Säure und Wasser den Kolben nach, in welchem der Niederschlag erfolgt war, da von dem letzteren ein kleiner Anteil an den Wänden festsitzt. Die im Becherglase vereinigte Flüssigkeit wird schwach erwärmt zur Zersetzung des Niederschlages, der Überschuß an Säure mit N.-Natronlauge zurücktitriert unter Zusatz von Dimethylamidoazobenzol als Indikator. Dem Säureverbrauch nach entspricht 1 ccm = 0,022 g CO_2.

δ) Schwefelwasserstoff, 25 ccm Gaswasser werden eingetragen in eine Mischung von Chlorammonium- mit Chlorzinkauflösung, die sich in einem Becherglas befindet. Der Niederschlag, welcher unter anderem den gesamten Schwefel als Zinksulfid enthält, wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und nach Durchstoßung des Filters in das Becherglas mittels Bromsalzsäure zurückgespült. Die klare Auflösung wird zur Verjagung des Broms gekocht, die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat zur Wägung gebracht. 1 g $BaSO_4$ = 0,14596 g H_2S.

---

[1] Vergl. Lunge-Köhler, Steinkohlenteer u. Ammoniak, 4. Aufl., Bd. II, S. 81 ff.

ε) Thioschwefelsäure. Dyson (l. c.) berechnet die Thioschwefelsäure aus dem Unterschied des für Sulfate, Sulfocyanide und Sulfide gefundenen Schwefels gegen den durch eine besondere Analyse zu ermittelnden gesamten Schwefelgehalt (nach Oxydation einer Probe des Gaswassers mittels Bromsalzsäure).

Sicherer[1]) kommt man zum Ziel durch folgendes Verfahren: 25 ccm Gaswasser werden zur Abscheidung der Sulfide, Sulfocyanide und Ferrocyanide mit Zinksulfat versetzt, das Filtrat vom Niederschlag angesäuert und mit $^1/_{50}$ N.-Jodlösung und Stärke titriert; 1 ccm Jodlösung $= 0{,}00224$ g S_2O_3.

ζ) Schwefelsäure. 250 ccm Gaswasser werden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtriert und mit Salzsäure versetzt. Man gibt ein wenig Zinkoxyd hinzu, filtriert wieder und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum aus. 1 g $BaSO_4 = 0{,}3429$ g SO_3.

η) Chlorwasserstoffsäure. 50 ccm Gaswasser werden zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und filtriert. Die Flüssigkeit wird mit Eisenvitriol- und Kupfervitriollösung versetzt, um Sulfocyanide niederzuschlagen, und wieder filtriert. Jetzt wird mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mittels Silbernitratlösung ausgefällt. Der Niederschlag ist noch etwas verunreinigt durch Schwefelsilber, das sich aus der Zersetzung von Rhodanammonium gebildet hat. Er ist erst durch mehrmaliges Dekantieren und Nachwaschen von der ursprünglichen Flüssigkeit zu trennen und mit Salpetersäure zu digerieren. Dann kann er weiter behandelt werden, um zur Wägung zu gelangen. 1 g $AgCl = 0{,}2473$ g Cl.

ϑ) Rhodanwasserstoffsäure. Nach einem sehr umständlichen Verfahren Dysons wird das Rhodan mittels schwefliger Säure und Kupfervitriol als Schwefelcyankupfer ausgefällt:

$$2\,NH_4CNS + 2\,CuSO_4 + H_2SO_3 = H_2O + 2\,CuCNS + (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

Die Methode bietet mancherlei Schwierigkeiten, die auch ihr Urheber zugibt. Aus schwachen Gaswässern erhält man bei Anwendung nur kleiner Flüssigkeitsproben überhaupt keine Fällung von Schwefelcyankupfer, das durchaus nicht ganz unlöslich ist.

Auf dem sichersten, wennschon gleichfalls etwas weitläufigen Wege bestimmt man das Rhodan nach der Feldschen Destillationsmethode, S. 675. Es werden etwa 12 ccm Gaswasser in Arbeit genommen.

Das titrimetrisch-kolorimetrische Verfahren des Verfassers nach S. 676 (vergl. auch Journ. Gasbel. 1898, S. 70) empfiehlt sich bei Gaswasser auf alle Fälle wegen der in demselben vorkommenden

[1]) Vgl. jedoch S. 704. G. L.

kleinen Rhodangehalte, für welche dieses Verfahren die schärfsten Ergebnisse liefert. 10 ccm Gaswasser werden zur Entschwefelung mit Chlorzinkauflösung versetzt, das Filtrat verdünnt auf $^1/_2$ l. Davon werden 100 ccm (gleich 2 ccm Gaswasser) genau nach der S. 676 beschriebenen Weise weiter untersucht. Die Ergebnisse stimmen überein:

	a) 4,5	b) 4,6	c) 4,6 ccm $^1/_{100}$ N.-Rhodanlösung
entsprechend	1,31	1,33	1,33 g Rhodan in 1 l Gaswasser.

ι) Ferrocyan, $Fe_7(CN)_{18}$. Dieses wird am sichersten und einfachsten nach der Feldschen Destillationsmethode bestimmt (vergl. S. 671). Es werden 50 ccm Gaswasser in Arbeit genommen.

X. Salmiakgeist, flüssiges Ammoniak.

A. Auf die Fabrikation Bezügliches[1]).

a) Wirkungswert des Kalkes. Bei der Verarbeitung von Gaswasser auf Salmiakgeist ist es zunächst für einen sparsamen Betrieb von Wichtigkeit, den Gehalt des gebrannten Kalkes an wirksamen Bestandteilen zu ermitteln. Es kommt hierbei weniger darauf an, die Gesamtmenge an Calciumoxyd durch vollständige Analyse zu bestimmen, (wofür es verschiedene Wege gibt; vergl. auch Bd. I, S. 490 und 680), da der Ätzkalk in mehrfacher Form vorkommen kann, in welcher er kaum oder nur träge zur Wirkung gelangt. So kann z. B. der durch Wasseranziehung aus der Luft teilweise hydratisierte Ätzkalk seine gesamte Basizität noch besitzen, allein er vermag dieselbe dem Gaswasser gegenüber nicht mehr im vollen Umfange zur Wirkung zu bringen, da er sich beim Ablöschen nicht genügend fein verteilt und sich die kleinen Klümpchen sofort mit einer Hülle von Calciumkarbonat umgeben, welche die weitere Wirksamkeit schwächt oder ganz unterbindet.

Verfasser (Journ. Gasbel. 1898, S. 69 u. 113) bestimmt den wirksamen Ätzkalk auf folgende Weise. Eine größere Durchschnittsprobe des Stückkalkes wird am besten im Lagerraum selbst (in Anbetracht der Trockenheit desselben) in bohnengroße Stücke zerschlagen, etwa mittels einer Betonramme; davon wird das eigentliche Durchschnittsmuster zur Untersuchung im Laboratorium genommen. — Es werden 70 g dieser Probe in etwa $^3/_4$ l Wasser geschüttet, das man in einem geräumigen emaillierten Kessel mit Deckel zum Kochen erhitzt hat. Die Flamme wird sogleich entfernt, da jetzt die Löschung des Kalkes mit großer Energie von statten geht. Wenn sich der Inhalt etwas ab-

[1]) Vergl. Pfeiffer, Journ. Gasbel. 1898, S. 69 u. 113; ibid. 1900, S. 89; ibid. 1903, S. 1.

gekühlt hat, wird derselbe in eine starkwandige 1 l-Meßflasche gegeben, nach vollständiger Abkühlung zum Liter aufgefüllt und gut gemischt.

Von dieser Kalkmilch wird eine Probe unter Beachtung der folgenden Maßnahmen titriert. Man entnimmt der fortwährend in Bewegung zu haltenden Flasche 20 ccm Kalkmilch mittels einer Pipette, deren Spitze abgeschnitten ist und deren Marke entsprechend verlegt wurde (s. Bd. I, S. 431, Fig. 119). Die Probe läßt man in ein Bechergläschen fließen und spült die Pipette mit Wasser nach. Dann fügt man so viel Phenolphtaleinlösung hinzu, daß starke Rötung eintritt, und titriert nun unverzüglich mit N.-Salzsäure, die man unter stetigem Umschwenken des Becherglases hinzufließen läßt; anfangs rasch, dann langsamer und mehr tropfenweise, bis die Rotfärbung erstmalig verschwindet. Die bis dahin verbrauchte Säuremenge kann als Maßstab gelten für den leichter reaktionsfähigen Kalk; man notiert also den Stand an der Bürette. Da die Rotfärbung aber wiederkehrt, so titriert man weiter, indem man je $^1/_2$ ccm Säure auf einmal hinzufließen läßt und wartet, bis sich wieder alkalische Reaktion zeigt. Tritt diese zum Schluß auch nach 5 Minuten nicht wieder ein, so gilt die Titration des gesamten wirksamen Kalkes als beendigt. Wie leicht nachzurechnen ist, entspricht hier 1 ccm N.-Säure gerade 2 Proz. Calciumoxyd.

Es wurden beispielsweise auf vorbeschriebene Weise verbraucht: bis zur erstmaligen Entfärbung des Indikators 46,7 ccm N.-Salzsäure, bis zur über 5 Minuten anhaltenden Auslöschung desselben 47,6 ccm; so entspricht dies einem Gehalt an

leicht wirksamem Ätzkalk = 93,4 Proz.
gesamtem - - = 95,2 - .

Je älter der Kalk, um so weiter liegen die für leicht wirksamen und gesamten Ätzkalk gefundenen Werte auseinander.

b) Bemessung des Kalkzusatzes bei Gaswasserdestillation. Bei der Destillation des Gaswassers mit Kalk behufs Gewinnung von Salmiakgeist ist der Kalkzusatz derart zu bemessen, daß sämtliche Säureradikale an denselben gebunden werden. Bei Rohgaswasser, in welchem vorwiegend primäre Ammoniumsalze vorkommen, jedenfalls aber kein freies Ammoniak, würde daher zur Umsetzung eine dem Gehalt an Gesamtammoniak ungefähr äquivalente Kalkmenge erforderlich. In dieser Hinsicht wäre also ein von Knublauch (Journ. Gasbel. 1883, S. 584) vorgeschlagenes Verfahren richtig, wonach der Kalkzusatz mittels eines dem Ammoniakprober Fig. 130 (S. 682) nachgebildeten Zylinders bemessen wird, dessen Gradteilung die für 1 ccm Gaswasser erforderliche Kalkmenge in Kilogramm direkt abzulesen gestattet.

Man ist indessen bei der Salmiakgeistfabrikation ziemlich allgemein dazu übergegangen, das Gaswasser vor dem Kalkzusatze vorzuwärmen,

was den Zweck hat, einen großen Teil der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs abzutreiben unter relativer Anreicherung des Ammoniaks, welches von dem Wasser energischer zurückgehalten wird als die verunreinigenden flüchtigen Säuren. Wie Verfasser anderwärts gezeigt hat, entweicht hierbei erheblich mehr von diesen sauren Gasen, als zur bloßen Verwandlung der Ammoniaksalze aus primären in sekundäre Verbindungen erforderlich wäre; derart, daß nach geeigneter Vorwärmung tatsächlich ein großer Überschuß von freiem Ammoniak — beiläufig $^2/_3$ vom Gesamtgehalt — vorhanden ist, welches also zur weiteren Isolierung keinen Kalk mehr bedarf.

α) Berechnung auf Grund der Gaswasseranalyse. Sicheren Aufschluß über die im vorgewärmten Gaswasser noch abzusättigenden Valenzen ergibt nach dem Verfasser (Journ. Gasbel. 1898, S. 69) die vollständige Analyse. Die anzuwendende Kalkmenge berechnet sich dann einfach nach der Menge des gebundenen Ammoniaks (17 NH_3 : 28 CaO), die z. B. nach dem S. 683, Reihe b, verzeichneten Analysenbefunde nur 6,42 g im 1 beträgt (gegen 12,93 g freien Ammoniaks). Man braucht also, wenn z. B. 87-proz. Kalk zur Verfügung steht, theoretisch für 1 cbm dieses Gaswassers $6{,}42 \frac{28 \,.\, 100}{17 \,.\, 87} = 12{,}2$ kg Kalk. —

Es bedarf jedoch nicht unbedingt der Kenntnis der ganzen Analyse des Gaswassers, um die mit Kalk abzusättigenden Valenzen zu erfahren. Aus einer einfachen Überlegung ergibt sich, daß

1. je 17 Tl. fixes Ammoniak gebrauchen 28 Tl. Kalk zur Entbindung
2. - 22 - Kohlensäure - 28 - - - Bindung
3. - 34 - Schwefelwasserstoff - 56 - - - -

wonach sich der Kalkverbrauch für 1 cbm Gaswasser schon an der Hand einer entsprechenden Teilanalyse berechnen läßt.

Bestimmt man nämlich und bezeichnet in Prozent:

Ng den Gehalt an gesamtem Ammoniak:

Ns das schwach gebundene, bezw. freie Ammoniak; somit

Ng — Ns das fixe Ammoniak; ferner

C die Kohlensäure und

S den Schwefelwasserstoff; kennt man noch

n den Prozentgehalt des Kalkes an wirksamem Ätzkalk, so sind auf je 1 cbm Gaswasser zu geben:

$$\left[\frac{28}{17}(Ng - Ns) + \frac{28}{22} C + \frac{56}{34} S\right] \times 10 \times \frac{100}{n};$$

oder gekürzt und abgerundet:

$$\left[22\,(Ng - Ns + S) + 17\,C\right] \frac{75}{n} \text{ kg Kalk.}$$

Diese Berechnung ist dem folgenden praktischen Beispiel zu Grunde gelegt, wobei zum Vergleich auch der auf Rohgaswasser benötigte Kalk (mit 74 Proz. CaO) sich berechnet findet.

	Gaswasser I		Gaswasser II	
	a) Rohgaswasser	b) vorgewärmt	a) Rohgaswasser	b) vorgewärmt
Ammoniak, gesamt (Ng)	2,68 %	1,97 %	2,33 %	2,10 %
- schwach geb. (Ns) . .	2,38 -	1,75 -	2,10 -	1,92 -
Kohlensäure (C)	2,20 -	0,52 -	2,19 -	0,79 -
Schwefelwasserstoff (S)	0,15 -	0,06 -	0,186-	0,113-
1 cbm Gaswasser braucht Kalk (74 %)	47,9 kg	**15,2 kg**	46,9 kg	**20,1 kg**
Auf je 1 % NH_3 sind erforderlich .	17,9 -	7,7 -	20,1 -	9,6 -

(Aus den für 1 Proz. Ammoniak erforderlichen Kalkmengen geht der Vorteil der Vorwärmung gleichzeitig augenscheinlich hervor.)

β) Ermittelung des Kalkzusatzes durch Destillationsprobe (Methode des Verfassers; Journ. Gasbel. 1898, S. 69). Das einfache technische Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß eine abgemessene Menge Gaswasser mit einem bestimmten Volumen Kalkmilch von bekanntem Gehalt gekocht wird, bis sämtliches Ammoniak ausgetrieben ist; sodann titriert man den Überschuß an nicht verbrauchtem Ätzkalk mit N.-Salzsäure und Phenolphtalein zurück, ganz ähnlich, wie bei der Gehaltsbestimmung des Kalkes nach S. 686 verfahren wurde. Zur Ausführung des Versuches bringt man mittels der 20 ccm-Pipette 2 Füllungen Kalkmilch, entsprechend 2,8 g Kalk, in einen Kolben (bei direkter Titration dieser Probe würde jedem ccm Normalsäure 1 Proz. Calciumoxyd entsprechen). Dann läßt man von der Probe hinzufließen: 25 bis 50 ccm, wenn es sich um Rohgaswasser, 100 ccm, wenn es sich um vorgewärmtes Gaswasser handelt. Man verdünnt den Kolbeninhalt auf etwa 200 ccm und erwärmt unter Umschütteln über freier Flamme, bis das Sieden beginnt. Dann läßt man bei kleiner Flamme $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang weiter kochen, so lange, bis alles Ammoniak fort ist und die entweichenden Dämpfe rotes Lackmuspapier nicht mehr bläuen. Die Flüssigkeit wird jetzt abgekühlt, mit Wasser verdünnt und mit Phenolphtalein bis zur starken Rotfärbung versetzt, worauf man den Kalküberschuß mit N.-Salzsäure zurücktitriert. 1 ccm N.-HCl = 0,02806 g CaO.

Es wurden beispielsweise bei derartiger Behandlung eines vorgewärmten Gaswassers mit 74-proz. Kalk zurückgebraucht: 41,3 ccm N.-Salzsäure, entsprechend einem Überschuß von $41{,}3 \times 0{,}02806 \frac{100}{74} = 1{,}563$ g Kalk zu 74 Proz. Es waren

angewandt	2,800 g Kalk
Überschuß	1,563 - -
somit Verbrauch	1,237 g Kalk;

d. h. auf 1 cbm vorgewärmtes Gaswasser sind 12,4 kg Kalk erforderlich.

Kontrollversuche dieser einfachen Methode neben den unter *a*) bezeichneten Bestimmungsarten haben die Zuverlässigkeit der technischen Methode bestätigt. Beispielsweise wurde der auf 1 cbm eines vorgewärmten Gaswassers nötige Kalkaufwand an der Hand der vollständigen Analyse zu 14,3 kg berechnet, auf Grund der Bestimmungen von fixem Ammoniak (Ng—Ns), Schwefel (S) und Kohlensäure (C) nach der auf S. 688 gegebenen Formel zu 14,7 kg, und endlich mittels der Destillationsprobe zu 14,4 kg.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß man im praktischen Betrieb den Kalkzusatz etwas höher nimmt, als das Untersuchungsergebnis verlangen würde. Doch ist dieser Mehraufwand nicht erforderlich im Hinblick auf den Schwefelwasserstoffgehalt des Gaswassers, der nach Angaben fast aller Lehrbücher nur durch einen Überschuß von Kalk vollständig zurückgehalten werden könne. Wie Verfasser nachgewiesen hat, geht Schwefelwasserstoff auch bei größtem Kalküberschuß mit den abdestillierenden Dämpfen über, er gelangt jedoch nicht bis in das fertige Produkt (vergl. Journ. Gasbel. 1903, S 1).

B. Reiner Salmiakgeist.

a) Grädigkeit. Diese wird nach dem spezifischen Gewicht angegeben. Salmiakgeist des Handels zeigt etwa das spez. Gew. 0,91 bei 15° C., entsprechend 25 Proz. NH_3; die offizinelle Lösung (Liquor ammonii caustici) vom spez. Gew. 0,96 enthält etwa 10 Proz. NH_3; stärkster Salmiakgeist, für Eisfabrikation begehrt („Eissalmiak"), wird bis zur Stärke vom spez. Gew. 0,87 (bei 12° C.), entsprechend 38,4 Proz. NH_3, hergestellt.

Die genaueste Bestimmung der spezifischen Gewichte von reiner Ammoniakflüssigkeit rührt von Lunge und Wiernik her (Zsch. angew. Chem. 1889, 181) und hat zu nebenstehender Tabelle geführt.

b) Anorganische Verunreinigungen. Als solche kommen in Betracht: Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, wenn es bei der Destillation an Kalk fehlte; Chlor, Kalk, die als Bestandteile des Kühlwassers bei undichten Apparaten zu dem reinen Wasser in den Absorptionsgefäßen gelangt sein konnten; Eisen, Kupfer, in Spuren, schon von der Bereitung des destillierten Wassers herrührend. Man prüft demgemäß der Reihe nach qualitativ mit folgenden Reagentien: ammo-

Spezifische Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° C.

Spez. Gew. bei 15°	Proz. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spez. Gew. für ± 1°	Spez. Gew. bei 15°	Proz. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spez. Gew. für ± 1°
1·000	0·00	0·0	0·00018	0·940	15·63	146·9	0·00039
0·998	0·45	4·5	0·00018	0·938	16·22	152·1	0·00040
0·996	0·91	9·1	0·00019	0·936	16·82	157·4	0·00041
0·994	1·37	13·6	0·00019	0·934	17·42	162·7	0·00041
0·992	1·84	18·2	0·00020	0·932	18·03	168·1	0·00042
0·990	2·31	22·9	0·00020	0.930	18·64	173·4	0·00042
0·988	2·80	27·7	0·00021	0.928	19·25	178·6	0·00043
0·986	3·30	32·5	0·00021	0.926	19·87	184·2	0·00044
0·984	3·80	37·4	0·00022	0.924	20·49	189·3	0·00045
0·982	4·30	42·2	0·00022	0·922	21·12	194·7	0·00046
0·980	4·80	47·0	0·00023	0·920	21·75	200·1	0·00047
0·978	5·30	51·8	0·00023	0·918	22·39	205·6	0·00048
0·976	5·80	56·6	0·00024	0·916	23·03	210·9	0·00049
0·974	6.30	61·4	0·00024	0·914	23·68	216·3	0·00050
0·972	6·80	66·1	0·00025	0·912	24·33	221·9	0·00051
0·970	7·31	70·9	0·00025	0·910	24·99	227·4	0·00052
0·968	7·82	75·7	0·00026	0·908	25·65	232·9	0·00053
0·966	8·33	80·5	0·00026	0·906	26·31	238·3	0·00054
0·964	8·84	85·2	0·00027	0·904	26·98	243·9	0·00055
0·962	9·35	89·9	0·00028	0·902	27·65	249·4	0·00056
0·960	9·91	95·1	0·00029	0·900	28·33	255·0	0·00057
0·958	10·47	100·3	0·00030	0·898	29·01	260·5	0·00058
0·956	11·03	105·4	0·00031	0·896	29·69	266·0	0·00059
0·954	11·60	110·7	0·00032	0·894	30·37	271·5	0·00060
0·952	12·17	115·9	0·00033	0·892	31·05	277·0	0·00060
0·950	12·74	121·0	0·00034	0·890	31·75	282·6	0·00061
0·948	13·31	126·2	0·00035	0·888	32·50	288·6	0·00062
0·946	13·88	131·3	0·00036	0·886	33·25	294·6	0·00063
0·944	14·46	136·5	0·00037	0·884	34·10	301·4	0·00064
0·942	15·04	141·7	0·00038	0·882	34·95	308·3	0·00065

niakalische Bleiacetatlösung, Chlorcalcium, Gemisch von Essigsäure und Silberlösung, Oxalsäurelösung, Schwefelammonium, Rhodanammonium. — Vom Salmiakgeist des Handelns kann verlangt werden, daß er von den genannten Verunreinigungen frei ist, daß er somit als „chemisch rein“ gelten kann.

c) Empyreumatische Bestandteile. Pyridinartige Körper, welche dem Salmiakgeist schlechten Geruch erteilen, und welche auch das mitunter auftretende Nachdunkeln der ursprünglich klaren Flüssigkeit ver-

schulden sollen, fehlen selten vollkommen. Sobald sie in dem Produkt in erhöhtem Maße auftreten, muß zur Reinigung der Kohlenfilter des Fabrikationssystems geschritten werden, welche das Empyreuma aus den Ammoniakdämpfen absorbieren. Es erscheint daher schon in dieser Hinsicht eine häufige Kontrolle des Produktes angezeigt.

Durch Eintauchen eines Stückes Filtrierpapier in den zu prüfenden Salmiakgeist kann man nach Verflüchtigung des Ammoniaks den empyreumatischen Geruch wahrnehmen; in kurzer Zeit verfliegt jedoch auch dieser. — Viel deutlicher tritt der Geruch in die Erscheinung, wenn man eine kleine Flüssigkeitsprobe mit Schwefelsäure genau neutralisiert. Verfasser gibt zu der Probe Lackmustinktur, übersäuert um ein wenig und wirft dann etwas Schlämmkreide in die Flüssigkeit, welche den Säureüberschuß bindet.

Nach Wittstein (Dingl. polyt. Journ. 218, 512) weist man teerige Stoffe, bezw. organische Basen im Salmiakgeist nach durch tropfenweises Hinzufügen desselben zu Salpetersäure, die mit $^1/_4$ ihres Volumens durch Wasser verdünnt ist. Es tritt eine rosenrote Färbung auf, die jedoch bei weiter fortgesetztem Hinzutröpfeln bis zur Neutralisation wieder verschwindet.

Zur quantitativen Bestimmung von Pyridin werden nach Pennock und Morton (Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1180) 100 ccm der Probe mit Schwefelsäure (1 : 5) und 1 Tropfen Methylorange unter Kühlung genau neutralisiert. Man destilliert in eine 30 ccm Wasser enthaltende Vorlage, bis sich daselbst nahezu wieder 100 ccm befinden. Das auf 10° abgekühlte Destillat wird mit Phenolphtalein und sodann mit Quecksilberchloridlösung versetzt bis zur Entfärbung und noch weiter mit 4 Tropfen dieser Lösung; es wird dadurch vorhandenes Ammoniak als „Präzipitat“ gefällt. (Phenolphtalein wird nur durch Ammoniak, nicht durch Pyridin gerötet.) Man filtriert und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Säure; 1 ccm = 0,0079 g Pyridin.

(Über den Nachweis von anderen organischen Stoffen im Salmiakgeist l. c.)

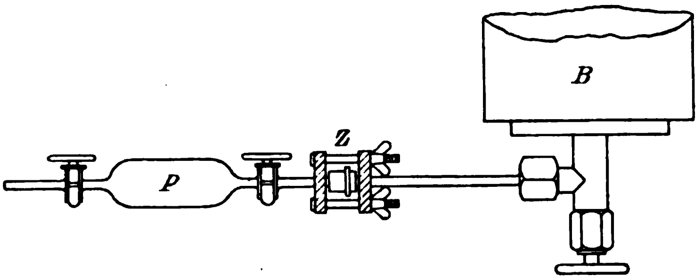
C. Flüssiges (verdichtetes) Ammoniak.

Das unter Druck verflüssigte Ammoniak, welches in Stahlbomben als „flüssiges Ammoniak“ in den Handel kommt und namentlich für Zwecke der Eisbereitung dient, ist durchaus nicht als chemisch reines Produkt anzusprechen. Es enthält vielmehr kleine Mengen von Wasser und organischen Substanzen, welche von Lange und Hertz (Zsch. ang. Chem. 1897, S. 224) als im wesentlichen aus Pyridin, Acetonitril, Äthylalkohol und wenig Maschinenöl bestehend erkannt worden sind. Die

Gegenwart dieser Verunreinigungen, welche bis etwa 2 Proz. betragen können, wird unter Umständen für die Anwendung des flüssigen Ammoniaks störend, und daher ist ihre Bestimmung, wenigstens der Gesamtmenge nach, von einiger Bedeutung. Die für Salmiakgeistuntersuchung üblichen Gehaltsbestimmungen reichen hier selbstverständlich nicht mehr aus. Man pflegt eine Probe des verflüssigten Gases unter noch näher zu bezeichnenden Vorsichtsmaßregeln freiwillig verdunsten zu lassen und bestimmt den nicht gasförmigen Rückstand mittels Wägung oder volumetrisch.

a) Bunte und Eitner (Journ. Gasbel. 1897, S. 174) haben einen Weg für die Probenahme angegeben, bei welchem eine Verunreinigung der Probe durch Kondensation des Wasserdampfes aus der Luft ausgeschlossen ist. Zur Aufnahme des flüssigen Ammoniaks dient eine etwa 75 ccm fassende, mit zwei Hähnen versehene Pipette *P*, deren

Fig. 131.



Eingangsrohr mit einem glattgeschliffenen Wulst versehen ist. Die Bombe *B* (Fig. 131) mit dem zu prüfenden Ammoniak wird mit dem Ventil nach unten gelagert und der seitliche Stutzen mittels Überwurfmutter mit einem dünnen Messingrohr versehen, das nach außen in einen glatten Flansch endigt. Gegen diesen wird die Pipette mit dem erwähnten Wulst unter Dichtung mit einer Lederscheibe festgepreßt, was mittels der abnehmbaren Zwinge *Z* leicht zu bewerkstelligen ist. Die Überführung der Probe aus der Bombe in die horizontal gelagerte Pipette erfolgt, indem man erst das Ventil öffnet und nach Vertreibung der Luft den äußeren Pipettenhahn schließt. Wenn sich dann etwa $^2/_3$ des Pipettenraumes mit flüssigem Ammoniak gefüllt hat, schließt man das Ventil sowie den zweiten Hahn der Pipette und nimmt diese ab. Die Einwage ist zu bestimmen. Sodann verbindet man die Pipette in aufrechter Stellung vom oberen Rohre aus mit 3 hintereinander geschalteten tarierten Trockenröhren, die mit Ätzkali gefüllt sind, und öffnet den oberen Pipettenhahn vorsichtig, so daß durch Abdunsten des Ammoniaks ein langsamer Gasstrom die Röhren passiert; derselbe wird geregelt

durch Quecksilbertauchung am Ende der Anordnung. Nach 4 bis 6 Stunden ist dieser Teil des Versuches beendigt. In der Pipette verbleiben einige Tropfen einer braunen Flüssigkeit, die teils aus Wasser besteht, gesättigt mit Ammoniak, teils aus alkoholartigen organischen Substanzen und Kohlenwasserstoffen, durch Spuren teeriger Bestandteile gefärbt. Die Pipette wird nun in einem Luftbad unter Hindurchleiten eines trockenen Luftstromes auf 70 bis 80° erhitzt, wobei die flüchtigen organischen Verbindungen sowie das Wasser in die vorgelegte Kaliröhre übergetrieben werden. Eine Spur zurückbleibender organischer Substanz wird als solche mit der Pipette gewogen. Andererseits wird die Gesamtmenge von flüchtigen organischen Substanzen und Wasser aus der Gewichtszunahme der Kaliröhre ermittelt.

Fig. 132.



Beispielsweise wurden durch diese Methode gefunden: höher siedende organische Substanzen = 0,08 Proz.; flüchtige alkoholartige Stoffe und Wasser = 0,41 Proz.; Gesamtverunreinigung somit = 0,49 Proz.

β) Urban (Chem.-Ztg. 1897, S. 720) bewirkt die Probenahme auf die nämliche Weise, wie vorhin beschrieben, sieht jedoch von einer genauen gewichtsanalytischen Bestimmung ab und mißt die Probe sowie den Verdampfungsrückstand volumetrisch. Zu dem Ende ist die etwa 70 ccm fassende Pipette (Fig. 132) mit einer Teilung versehen. Insbesondere ist das eine Ende bis zum Hahn als 5 mm weite Röhre ausgestaltet und in $^1/_{20}$ ccm eingeteilt. Zur Probenahme werden 40 bis 50 ccm flüssiges Ammoniak eingefüllt, dessen spez. Gew. zu 0,617 gesetzt werden kann. Man läßt das Gas ohne Vorlage freiwillig abdunsten, erwärmt den Rückstand noch einige Zeit auf 30°, um das gelöste Ammoniak auszutreiben, und liest sein Volumen an der feinen Graduierung ab. Das spez. Gew. des Rückstandes ist mit 0,8 bis 0,9 in Rechnung zu setzen. Für oft wiederkehrende technische Untersuchungen bietet die volumetrische Methode den Vorzug der Einfachheit; doch dürfen sehr genaue Resultate mit Hilfe derselben nicht erwartet werden.

XI. Ammoniumsalze.

Die Verarbeitung von Gaswasser, insbesondere von konzentriertem Gaswasser auf Ammoniaksalze erfolgt fast ausschließlich in besonderen chemischen Fabriken, mit Ausnahme des schwefelsauren Ammons, das auch in Gasanstalten in großer Menge hergestellt wird, derart, da manche Werke ihre gesamte Gaswasserproduktion auf Sulfat vera

beiten. Von technischen Präparaten kommen in Betracht: Ammoniumsulfat, Chlorammonium, salpetersaures Ammonium, Ammoniumkarbonat, Rhodanammonium[1]).

Einige andere Ammoniumpräparate werden für den Laboratoriumgebrauch in kleineren Mengen hergestellt; so das oxalsaure, chromsaure, vanadinsaure, molybdänsaure, phosphorsaure Salz.

Die Untersuchung der Ammoniumsalze hat sich in erster Linie auf Ermittelung des Ammoniakgehaltes zu erstrecken, auf welchen es bei einigen Präparaten allein ankommt, so bei den zu Düngerzwecken dienenden Sulfaten und bei dem Karbonat. Bei anderen ist auch der Säurebestandteil zu bestimmen, der von Bedeutung ist bei dem Nitrat, das zur Fabrikation von Sprengstoffen dient, ferner bei dem in der Färberei gebrauchten Rhodansalz und etwa noch bei dem Chlorid. Bei zerfließlichen oder verwitternden Salzen wird man noch den Feuchtigkeitsgehalt ermitteln.

Um auf die gewöhnlichen Verunreinigungen technischer Präparate zu prüfen — Unlösliches in Wasser, Schwefelsäure oder Salzsäure, Kalk, organische Substanzen — löst man 50 g in Wasser auf, sammelt das Unlösliche auf einem Filter, welches gegen ein gleich schweres zweites Filter tariert ist, und wiegt nach dem Trocknen. Das Filtrat wird zum Liter verdünnt; je 250 ccm desselben dienen zur Bestimmung gelegentlicher Verunreinigungen durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure und durch Kalk. Findet man mehr SO_3 oder Cl, als das gefundene Ca O zu binden vermag, so verrechnet man den Überschuß auf Ammoniumsalz. Umgekehrt würde vorhandener Kalküberschuß als Chlorcalcium bezw. Gips anzusprechen sein. — Ebenfalls 250 ccm der Versuchslösung werden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und mit einer etwa 0,1-proz. Chamäleonlösung zur Ermittelung der organischen Substanz titriert. Man kann annehmen, da es ja nur auf Vergleichswerte ankommt, daß 1 Gewichtsteil Chamäleon 5 Gewichtsteile organische Substanz oxydiert. — Schließlich ist noch das Augenmerk zu richten auf gewisse spezifische Verunreinigungen der einzelnen Salze, deren Untersuchung auf die wichtigsten Bestandteile im übrigen sich wie folgt gestaltet.

a) Ammoniumsulfat. Das Salz kommt fast immer in etwas feuchtem Zustand in den Handel, oft auch noch etwas sauer und schwach gefärbt durch Spuren von organischen Basen.

---

[1]) Ammoniumsuperphosphat, welches etwa $1\frac{1}{2}$ Jahrzehnt hindurch in mehreren Gasanstalten als Nebenprodukt bei der Gasreinigung gewonnen und zu Düngerzwecken verkauft wurde, hat seine Bedeutung mit dem Sinken der Ammoniakpreise verloren.

α) Gehaltstabelle der Auflösungen bei 15° C.[1]).

%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.
1	1,0057	14	1,0805	27	1,1554	40	1,2284
2	1,0115	15	1,0862	28	1,1612	41	1,2343
3	1,0172	16	1,0920	29	1,1670	42	1,2402
4	1,0230	17	1,0977	30	1,1724	43	1,2462
5	1,0287	18	1,1035	31	1,1780	44	1,2522
6	1,0345	19	1,1092	32	1,1836	45	1,2583
7	1,0403	20	1,1149	33	1,1892	46	1,2644
8	1,0460	21	1,1207	34	1,1948	47	1,2705
9	1,0518	22	1,1265	35	1,2004	48	1,2766
10	1,0575	23	1,1323	36	1,2060	49	1,2828
11	1,0632	24	1,1381	37	1,2116	50	1,2890
12	1,0690	25	1,1439	38	1,2172		
13	1,0747	26	1,1496	39	1,2228		

β) Feuchtigkeit. 5 g des Salzes werden auf einem Uhrglas 2 Stunden lang bei 110° C. getrocknet und dann zurückgewogen.

γ) Ammoniakgehalt. 1. Bestimmung desselben durch Destillation erfolgt nach den für Gaswasseruntersuchung S. 680 gegebenen Regeln. Zur Gewinnung einer guten Durchschnittsprobe werden 10 g Sulfat in Wasser gelöst und auf $^1/_2$ l verdünnt. Hiervon werden 50 ccm — entsprechend 1 g Substanz — in den Destillierkolben gebracht, etwa auf das dreifache Volumen mit Wasser verdünnt und nach Hinzufügen von 2 bis 3 ccm Natronlauge destilliert. In der Vorlage befinden sich 20 ccm N.-Schwefelsäure, deren Überschuß nach dem Versuch mit N.-Natronlauge zurücktitriert wird. 1 ccm N.-Schwefelsäure = 0,01706 g NH_3.

Reines Ammoniumsulfat enthält 25,81 Proz. Ammoniak; 1 g desselben braucht daher $\frac{0,2581}{0,01706} = 15,13$ ccm N.-Schwefelsäure.

2. Azotometrische Bestimmung nach Knop. Das Wesen dieser Methode nebst Apparat zur Ausführung sind im Bd. I, S. 144 ff. eingehend erklärt worden. Das Ammoniumsalz wird zersetzt durch unterbromigsaures Alkali, welches allen Stickstoff in Freiheit setzt nach der Formel $3\,NaBrO + 2\,NH_3 = 3\,NaBr + 3\,H_2O + 2\,N$. Der gasförmig entwickelte Stickstoff wird als solcher gemessen und kann nach den an zitierter Stelle gegebenen Regeln, bezw. Tabellen auf das entsprechende Gewicht umgerechnet werden; aus dem Stickstoffgewicht

[1]) Lunge u. Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, IV. Aufl., II, 111.

ergibt sich das Ammoniakgewicht durch Multiplikation mit dem Faktor 1,2151. Doch bleibt man nicht selten bei dem Ausdruck des Stickstoffgehaltes, zumal wenn es sich, wie gewöhnlich, um Verwendung des Sulfates als künstlichen Dünger handelt.

Man kann auch die Feststellung des Normalvolumens und die Umrechnung von Volumen in Gewicht vollständig umgehen, indem man neben dem Hauptversuch einen Parallelversuch mit einer Salzlösung von bekanntem Ammoniakgehalt anstellt und nun das Ergebnis der beiden Versuche (während welcher sich natürlich Druck- und Temperaturverhältnisse nicht ändern dürfen) vergleicht. Die Vergleichsflüssigkeit wird hergestellt durch Auflösen von 15,248 g Chlorammonium (rein, wasserfrei) in 1 Liter; 10 ccm davon enthalten 0,04 g Stickstoff, dessen Volumen A durch den Parallelversuch zu bestimmen ist. — Zum Hauptversuch werden 20 g der Probe auf 1 Liter gelöst; davon werden 10 ccm, entsprechend 0,2 g Sulfat, zersetzt; es ergibt sich ein Stickstoffvolumen B, aus dessen Vergleich gegen A wir das Gewicht erfahren.

Dem Volumen A entsprechen 0,04 g Stickstoff,

\- - B somit $0{,}04 \frac{B}{A}$ g -

Beispielsweise ergab der Parallelversuch aus 10 ccm Vergleichslösung, entsprechend 0,04 g Stickstoff, 32,3 ccm Stickstoff. Beim Hauptversuch wurden unter den nämlichen Bedingungen aus 10 ccm Sulfatlösung 30,4 ccm Stickstoff erhalten; letzterem Volumen entsprechen also $\frac{0{,}04 \cdot 30{,}4}{32{,}3} = 0{,}03765$ g Stickstoff, welche in 0,2 g Salz enthalten waren; dieses enthält somit $\frac{3{,}765}{0{,}2} = 18{,}82$ Proz. Stickstoff.

Reines Ammoniumsulfat enthält 21,24 Proz. Stickstoff.

δ) Schwefelsäuregehalt. Zur Ermittelung desselben werden 50 ccm der Auflösung, von welcher auch die Probe zur Ammoniakbestimmung nach γ (durch Destillation oder azotometrisch) entnommen wurde — entsprechend 1 g Sulfat — mit Chlorbaryumlösung ausgefällt. Das Gewicht des Niederschlages von schwefelsaurem Baryum bezeichnet durch Multiplikation mit 34,29 den Schwefelsäuregehalt (SO_3) des Salzes in Prozent. Dieser beträgt in reiner Substanz 60,56 Proz. SO_3.

ε) Freie Schwefelsäure bestimmt man in 50 ccm von der nämlichen Probeflüssigkeit (entsprechend 1 g Substanz) durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge unter Anwendung von Methylorange als Indikator. 1 ccm Lauge = 0,4904 Proz. freie Schwefelsäure (H_2SO_4).

ζ) Glührückstand. 2 g des Salzes werden in bedecktem Platintiegel vorsichtig verflüchtigt, der Rückstand gewogen.

b) Chlorammonium. Neben der Bestimmung auf die wesentlichen Bestandteile ist das Salz noch zu prüfen auf Eisen, welches im Handelsprodukt nicht selten vorkommt und demselben schlechtes Aussehen erteilt, sowie seiner Anwendung in der Färberei hinderlich ist.

α) Gehaltstabelle der Auflösungen bei 15° C. (nach Gerlach; Lunge u. Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, IV. Aufl., II, 110).

Proz.	Spez. Gew.	Proz.	Spez. Gew.	Proz.	Spez. Gew.	Proz.	Spez. Gew.
1	1,00316	8	1,02481	15	1,04524	22	1,06479
2	1,00632	9	1,02781	16	1,04804	23	1,06754
3	1,00948	10	1,03081	17	1,05086	24	1,07029
4	1,01264	11	1,03370	18	1,05367	25	1,07304
5	1,01580	12	1,03658	19	1,05648	26	1,07375
6	1,01880	13	1,03947	20	1,05929		
7	1,02180	14	1,04325	21	1,06204		

β) Feuchtigkeit. 5 g des Salzes werden im tarierten Wägegläschen bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Gewichtsgleichheit getrocknet und zurückgewogen.

γ) Ammoniakgehalt. Bestimmung durch Destillation nach S. 680 oder azotometrisch nach S. 696; im letzteren Falle werden 16 g des Salzes zu 1 l gelöst. — Reines Ammoniumchlorid enthält 31,87 Proz. NH_3.

δ) Chlor. Titration desselben mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung nach dem Verfahren von Mohr (vgl. Bd. I, S. 141). Als Probeflüssigkeit kann die für Ammoniakbestimmung bereitete Auflösung (10 : 500) dienen, von welcher 10 ccm, entsprechend 0,2 g Salmiak, mit Wasser verdünnt werden. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung = 0,003545 g Cl. — Reines Ammoniumchlorid enthält 66,24 Proz. Cl.

ε) Eisenbestimmung; titrimetrisch mittels $^1/_{100}$ N.-Chamäleonlösung nach Reduktion einer Probe mit Zink.

ζ) Glührückstand; wie unter a) *ζ*); (S. 697).

c) Ammoniumkarbonat. Je nach dem Sättigungsgrad hat man mit Karbonaten von verschiedenem Kohlensäuregehalt zu rechnen. Divers[1]) unterscheidet neutrales Salz $(NH_4)_2CO_3$, H_2O, halbsaures Salz $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3$, H_2O, saures Salz $(NH_4)H(CO_3)$, karbaminsaures Salz $(NH_4)CO_2(NH_2)$. Das käufliche kohlensaure Ammoniak, das Hirschhornsalz des Handels, kann als in der Mitte zwischen den beiden letztgenannten Salzen stehend aufgefaßt werden; es enthält dementsprechend etwa 31 Proz. Ammoniak. Ein englisches Produkt, das

[1]) Lunge u. Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, IV. Aufl., II, 104, nach Journ. Chem. Soc. 1870, 8, 171.

als Ammonium carbonicum albissimum (modo anglico) im Handel anzutreffen ist, nähert sich mehr der Zusammensetzung des sauren Salzes mit nur 21 bis 23 Proz. Ammoniak. Die Analyse dieser Salze beschränkt sich im allgemeinen auf die Ammoniakbestimmung.

a) Gehaltstabelle wäßriger Auflösungen von käuflichem kohlensauren Ammoniak der Zusammensetzung: 31,3 Proz. NH_3, 56,6 Proz. CO_2, 12,1 Proz. H_2O nach Lunge und Smith folgt hier aus: „Lunge, Taschenbuch für die Sodaindustrie", 2. Aufl., S. 229.

Spez. Gewichte der Lösungen von gewöhnlichem Ammoniumkarbonat bei 15° C.

Densimeter	Grade Baumé	Spez. Gewicht bei 15°	Prozent kohlensaures Ammoniak	Veränderung des spez. Gewichts für ± 1°
0·5	0·6	1·005	1·66	0·0002
1	1·4	1·010	3·18	0·0002
1·5	2·1	1·015	4·60	0·0003
2	2·7	1·020	6·04	0·0003
2·5	3·4	1·025	7·49	0·0003
3	4·1	1·030	8·93	0·0004
3·5	4·7	1·035	10.35	0·0004
4	5·4	1·040	11·86	0·0004
4·5	6·0	1·045	13·36	0·0005
5	6·7	1·050	14·83	0·0005
5·5	7·4	1·055	16·16	0·0005
6	8·0	1·060	17·70	0·0005
6·5	8·7	1·065	19·18	0·0005
7	9·4	1·070	20·70	0·0005
7·5	10·0	1·075	22·25	0·0006
8	10·6	1·080	23·78	0·0006
8·5	11·2	1·085	25·31	0·0007
9	11·9	1.090	26·82	0·0007
9·5	12·4	1·095	28·33	0·0007
10	13·0	1·100	29·93	0·0007
10·5	13·6	1·105	31·77	0·0007
11	14·2	1·110	33·45	0·0007
11·5	14·9	1·115	35·08	0·0007
12	15·4	1·120	36·88	0·0007
12·5	16·0	1·125	38·71	0·0007
13	16·5	1·130	40·34	0·0007
13·5	17·1	1·135	42·20	0·0007
14	17·8	1·140	44·29	0·0007
14·5	17·9	1·1414	44·90	0·0007

β) Ammoniakgehalt. Bestimmung desselben erfolgt durch Destillationsprobe nach S. 680.

Man kann auch direkt mit Säure titrieren unter Anwendung von Methylorange oder Dimethylamidoazobenzol als Indikator, nach S. 679 unter b). Zum Versuch kommen 50 ccm der Auflösung des Salzes, wie solche zur Destillationsprobe dienen würde (10 g in 500 ccm Wasser), entsprechend 1 g Substanz.

γ) Rückstand. Ein solcher soll sich beim Erhitzen einer Probe auf dem Platintiegel nicht ergeben, worauf qualitativ zu prüfen ist.

d) Ammoniumnitrat. Im Hinblick auf die Verwendung des Salzes für die Sprengstofftechnik kommt außer der Bestimmung des Ammoniakgehaltes noch diejenige der Salpetersäure und von salpetriger Säure, welche im Handelsprodukt nicht selten vorhanden ist, in Betracht.

α) Ammoniakbestimmung mittels Destillationsprobe nach S. 680. Reines Salz enthält 21,29 Proz. NH_3.

β) Salpetersäure bestimmt man nach einer der Bd. I, S. 309 ff. beschriebenen Methoden, von denen die am häufigsten angewendeten die von Ulsch, Schlösing-Grandeau und Lunge sind. — Reines Nitrat enthält 67,46 Proz. N_2O_5.

γ) Salpetrige Säure. Qualitativ prüft man darauf nach den Bd. I, S. 364 und 793 angegebenen Methoden. Die quantitative Bestimmung sehr kleiner Mengen geschieht auf kolorimetrischem Wege nach den Bd. I, S. 380 und 795 beschriebenen Methoden. Sollten größere Mengen von Nitrit im Ammoniumnitrat vorkommen, was allerdings nur ganz ausnahmsweise der Fall sein wird, so prüft man das Salz genau wie das Natriumnitrit (s. d.), indem man die wäßrige Lösung einer gewogenen Menge der Probe aus einer Bürette in eine mit Schwefelsäure angesäuerte titrierte Lösung von Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung der letzteren einlaufen läßt und aus der verbrauchten Menge der Salzlösung auf deren Gehalt schließt. Hat man z. B. 10 ccm $^1/_{50}$ N.-Chamäleonlösung angewendet (die man auf 100 bis 200 ccm verdünnen und auf 30 bis 40° erwärmen muß, damit die Reaktion schnell vor sich geht), die einer Menge von 0,006411 g NH_4NO_2 entsprechen, und hat man dafür 48 ccm einer Lösung von 1 Gramm käuflichem Ammoniumnitrat in 100 ccm Wasser, also 0,48 g des käuflichen Salzes gebraucht, so enthält dieses $\frac{0{,}006411 \times 100}{0{,}48} = 1{,}34$ Proz. NH_4NO_2.

e) Rhodanammonium. Die Gewinnung des Salzes aus gebrauchter Gasreinigungsmasse ist neuerdings teilweise verdrängt worden durch die synthetische Herstellungsart, nach welcher sich Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in alkoholischer Lösung beim Erhitzen im Autoklaven zu Rhodanammonium vereinigen unter Bildung eines sehr reinen Pro-

duktes. Die Prüfung desselben wird sich in der Regel beschränken auf Feststellung des Ammoniak- und des Rhodangehaltes.

α) Ammoniakbestimmung mittels der Destillationsmethode nach S. 680, jedoch unter Anwendung von Magnesia an Stelle von Alkali, weil letzteres auch aus der CNS-Gruppe Ammoniak entwickelt. Reines Salz enthält 22,40 Proz. NH_3.

Nicht anwendbar ist hier für die Bestimmung des Ammoniak- bezw. Stickstoffgehaltes die S. 696 gegebene azotometrische Methode, da nach den Beobachtungen von Donath und Pollak (Journ. Gasbel. 1897, S. 741) bei Gegenwart von Rhodan stets ein größeres Stickstoffvolumen entwickelt wird, als dem Ammoniakgehalt des Salzes entsprechen würde.

β) Rhodangehalt (vgl. auch Bd. I, S. 571 ff.). Man ermittelt denselben am einfachsten durch Oxydation einer gelösten Probe mittels Brom, wobei der Schwefel des Rhodans in Schwefelsäure verwandelt wird, um als solche bestimmt zu werden. Zur Ausführung des Versuches verdünnt man 50 ccm der für die Ammoniakbestimmung hergestellten Auflösung des Salzes, entsprechend 1 g Substanz, mit Wasser im Becherglas, erwärmt und versetzt mit etwas Salzsäure und Chlorbaryumlösung, wobei man beobachtet, ob durch etwaigen kleinen Schwefelsäuregehalt Trübung entsteht. In diesem Falle wird filtriert, das klare Filtrat wieder erhitzt und nun tropfenweise mit so viel Bromwasser versetzt, bis ein kleiner Überschuß davon durch Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar wird. Der ausfallende schwefelsaure Baryt wird zur Wägung gebracht. Man erhält durch Multiplikation desselben mit 0,2488 das Gewicht des Rhodans (CNS).

Reines Rhodanammonium enthält 76,28 Proz. CNS.

Nachtrag zur Untersuchung des Gaswassers.

Von

Prof. Dr. G. Lunge.

In den amtlichen Jahresberichten der englischen Sodafabriks-Inspektion, bekanntlich einer der vorzüglichsten Quellen für die anorganisch-chemische Technologie, sind seit einer Reihe von Jahren Untersuchungen über die Zusammensetzung des Gaswassers aus allen in Großbritannien und Irland bestehenden Fabriken zur Verarbeitung desselben veröffentlicht worden.

Diese Untersuchungen wurden im Auftrage des Ober-Inspektors Carpenter von Linder ausgeführt und schlossen eine gründliche Durchforschung der analytischen Methoden in sich, die jedenfalls die umfassendste ihrer Art ist. Nachdem diese 1896—1903 durchgeführten Arbeiten zum Abschluß gekommen sind, wird in dem 40. Berichte (Fortieth Annual Report on Alkali etc. Works, by the Chief Inspector, for 1903; London, Juli 1904, S. 31 ff.) eine Zusammenstellung der von Linder als die besten erkannten Analysenmethoden gegeben, woraus ich hier einen abgekürzten, aber alles Wesentliche enthaltenden Auszug gebe, da diese Methoden nicht nur für England in Zukunft als die maßgebenden gelten werden, sondern auch anderwärts der größten Beachtung wert sind.

Ammoniak. 1. Freies Ammoniak.

a) Direkte Titrierung von 10 ccm Gaswasser, verdünnt auf 100 ccm, mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Methylorange.

b) Destillation. 10 ccm (bei schwachem Gaswasser mehr) werden auf 300 ccm verdünnt und in einem Rundkolben mit Kugelaufsatz und Liebigschem Kühler in eine $^1/_2$ N.-Schwefelsäure enthaltende Vorlage destilliert. Hinter der letzteren wird ein mit Bruchstücken von Jenaer Glas (Glasperlen geben zuweilen etwas Alkali an die Säure ab) beschicktes Rohr angebracht. Zuletzt wird das im Apparat noch vorhandene Ammoniak durch einen Luftstrom verdrängt. Man destilliert 150 ccm ab, titriert den Säureüberschuß in der Vorlage, destilliert noch-

nals 100 ccm in die diesmal keine Säure enthaltende Vorlage und titriert las Destillat mit $^1/_2$ N.-Säure. Bei dieser zweiten Destillation erhält man neist gar kein Ammoniak; doch hört bei manchen Gaswässern aus Gasgeneratoren infolge der Zersetzung von stickstoffhaltigen organischen Körpern die Entwickelung von „freiem“ Ammoniak bis zum Schluß nicht auf, weshalb man hier nur das Gesamt-Ammoniak bestimmen kann.

2. Nichtflüchtiges Ammoniak. Zum Rückstande im Kolben setzt man ausgekochte Natronlauge im Überschuß, verdünnt wieder auf 300 ccm und verfährt wie bei No. 1b. Das Ammoniak wird fast immer schon in den ersten 150 ccm des Destillates gefunden. Ein wenig dieses Ammoniaks kann durch die Zersetzung von Cyanid entstehen, wie a. a. O. S. 71 nachgewiesen ist (dies wird jedenfalls so unbedeutend sein, daß man es vernachlässigen kann).

Kohlensäure. Man verdünnt 10 ccm Gaswasser auf 400 ccm, setzt 10 ccm ammoniakalische Chlorcalciumlösung (1 ccm = 0,044 g CO_2) hinzu, erhitzt in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche im kochenden Wasserbade $1^1/_2$—2 Stunden, läßt etwas abkühlen, filtriert, wäscht durch Dekantieren mit kochendem Wasser und löst das $CaCO_3$ in 25—50 ccm $^1/_2$ N.-Salzsäure unter Zusatz von etwas kaltem Wasser. Das am Filter hängen bleibende $CaCO_3$ wird am besten durch Einäschern gewonnen. Jedes ccm der Säure ist = 0,011 g CO_2.

Chlorid. Man verdünnt 10 ccm Gaswasser nach Auskochen[1]) auf 150 ccm, setzt 20 ccm chlorfreies Wasserstoffsuperoxyd zu, kocht bis zu fast völligem Verschwinden der braunen Farbe, setzt 10 bis 15 Tropfen Kaliumchromatlösung zu, kocht wieder 5 Minuten lang, filtriert von etwa entstandenem Chromoxyd ab, läßt abkühlen, neutralisiert mit Natriumbikarbonat und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitrat.

Schwefel. a) Sulfat. Man dampft 250 ccm Gaswasser auf ca. 10 ccm ein, setzt 2 ccm starke Salzsäure zu und verdampft zur Trockne, um Thiosulfat zu zerstören, extrahiert den Rückstand mit Wasser und bestimmt das Sulfat mit Schwefelsäure. Eine merkliche Oxydation des Thiosulfats findet hierbei nicht statt.

b) Rhodanür. Zu 50 ccm ausgekochtem Gaswasser setzt man einen kleinen Überschuß von Eisenchlorid zur Fällung des Ferrocyanürs[2]), erwärmt zur besseren Abscheidung des Berlinerblaus, läßt abkühlen, fügt eine Lösung von schwefliger Säure im Überschuß und darauf Kupfersulfat hinzu, läßt 1—2 Stunden in einer verstöpselten Flasche

---

[1]) Man kocht am besten für die folgenden Bestimmungen gleich 250 ccm Gaswasser aus und ersetzt das verdampfte Wasser.

[2]) Meist wird der Zusatz von Eisenchlorid unterlassen, da das Gaswasser nur sehr selten Ferrocyanür enthält.

kalt absitzen, filtriert kalt und wäscht mit heißem Wasser, dem man bei trübem Durchgehen etwas Natriumsulfat zusetzt, bis das Filtrat bei Schwefelammoniumzusatz farblos bleibt. Das (weiße!) Kupferrhodanür wird in den Kolben zurückgespült, zuletzt unter Erwärmung des Filters mit ein wenig verdünnter Salpetersäure, und oxydiert durch Kochen mit 1—2 ccm starker Salpetersäure, bis die Lösung grün ist (zuweilen erfordert dies ein Eindampfen zur Trockne, Glühen und Aufnehmen mit Salpetersäure). Nach Abkühlung setzt man Soda in kleinem Überschusse hinzu, säuert mit Essigsäure an, fügt Jodkalium hinzu, verdünnt und titriert das in Freiheit gesetzte Jod mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat und Stärke (Diskussion dieser Methode im Bericht für 1902, S. 71—74), wobei jedes ccm Thiosulfat 0,0032 g Schwefel in Form von Rhodan anzeigt.

c) Sulfid, Sulfit und Thiosulfat. *α*) Man verdünnt 10 ccm Gaswasser auf 500 ccm unter Ansäuerung mit Salzsäure und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärke.

β) 10 ccm Gaswasser oder mehr (je nach dem Ausfalle von *α*) setzt man zu überschüssiger ammoniakalischer Chlorzinklösung, die mit warmem Wasser auf ca. 80 ccm verdünnt ist, filtriert und wäscht mit Wasser von 40—50° gut aus. Auf dem Filter bleibt Zn S, das man in überschüssige, mit Salzsäure angesäuerte $^1/_{10}$ N.-Jodlösung spült; nach durch gutes Schütteln erfolgter vollständiger Lösung verdünnt man und titriert das Sulfid mit Thiosulfatlösung. 1 ccm derselben = 0,0016 Sulfidschwefel. Den Schwefel als Sulfit und Thiosulfat kann man nur gemeinsam bestimmen, indem man den als Sulfat, Rhodanür und Sulfid bestimmten vom Gesamtschwefel abzieht. Eine Trennung des Sulfits vom Thiosulfat im Gaswasser läßt sich durch keine Abänderung der Jod-Titrierung genau erzielen (Bericht für 1902, S. 73 u. 1903, S. 35). Annähernd kann man jedoch durch Anwendung von gelbem Schwefelammonium zum Ziele kommen, das mit dem Sulfit unter Bildung von Thiosulfat reagiert: $(NH_4)_2 S_2 + (NH_4)_2 SO_3 = (NH_4)_2 S + (NH_4)_2 S_2 O_3$. Hierbei wird der Jodwert um 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lösung für je 0,032 g Sulfitschwefel verringert, da der Jodwert des Thiosulfats nur halb so groß wie der des entsprechenden Sulfits ist. Man bestimmt demnach a) den Gesamt-Jodwert der Lösung durch Titrieren von 10 ccm verdünntem und angesäuertem Gaswasser = A. b) Das Jod-Äquivalent des Sulfids durch ammoniakalische Zinklösung, wie oben beschrieben. = B. Dann ist A—B gleich dem Jodwert von Sulfit + Thiosulfat. c) Zu 10 ccm (oder mehr) Gaswasser setzt man einen Überschuß von frischem, gelbem Schwefelammonium (durch Digestion von gewöhnlichem mit Schwefelpulver bereitet), läßt 5—10 Minuten kalt stehen, fällt mit ammoniakalischem Chlorzink, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung = C, wobei man das im Schwefel-

mmonium schon vorhandene Thiosulfat abrechnet. C ist dann das quivalent von der Hälfte des Sulfits + dem Thiosulfat, also Sulfitchwefel $= 2 \times 0{,}0016 \times [A - (B + C)]$.

d) Gesamt-Schwefel. Man läßt 50 ccm des Gaswassers aus iner Bürette tropfenweise in Brom fließen, das mit schwacher Salzsäure iberschichtet ist, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, extrahiert den Rückstand mit kochendem Wasser und bestimmt das Sulfat durch Chlorbaryum. Phenolhaltige Gaswässer (von Koksöfen- und Hochöfen-Teeren) geben oft einen Niederschlag von bromierten Phenolen, der Schwefel einschließt und durch Aufschließen mit Kaliumkarbonat und Nitrat darauf untersucht werden muß.

e) Polysulfid-Schwefel ist nie im Gaswasser gefunden worden; er würde mit dem Sulfit in Thiosulfat, mit dem Cyanür in Rhodan übergehen müssen.

Cyan. Hier wird die Methode von W. Feld (oben S. 671 ff.) vorgezogen.

Calciumkarbid und Acetylen.

Von

Prof. Dr. G. Lunge in Zürich.

A. Ausgangsmaterialien für die Fabrikation des Karbids.

1. Koks. Es kommt darauf an, daß dieser möglichst aschen- und schwefelfrei sei. Die Untersuchung dafür ist Bd. I, S. 244 u. S. 427, sowie Bd. II, S. 557 beschrieben. Im übrigen ist es gleichgültig, ob man Hüttenkoks oder Gaskoks verwendet; allerdings wird der erstere meist reiner als der letztere sein.

2. Kalkstein. Nach Duparc (Chem.-Ztg. 1904, 688) soll dieser zur Fabrikation von Calciumkarbid nicht über 0,02—0,025 Proz. P_2O_5 enthalten (Bildung von PH_3), und nicht über 2—2½ Proz. Mg O, welche das Schmelzen erschwert, auch nicht zu viel $Si O_2$ oder Silikate. Zur Bestimmung so kleiner Mengen von Magnesia bei Gegenwart von viel Kalk verwendet er 5—6 g und scheidet den Kalk in essigsaurer Lösung aus. Die Phosphorsäure bestimmt er in 100 g Substanz; er löst in Salpetersäure auf, konzentriert die Lösung, gießt bei 50° warme Nitromolybdatlösung zu, filtriert, wäscht mit Ammonnitratlösung, löst in Ammoniak und fällt mit Magnesiamischung, unter Vermeidung größerer Flüssigkeitsmengen und unter Anwendung von recht kleinen Filtern.

B. Calciumkarbid als Handelsprodukt.

Das technische Calciumkarbid enthält außer der Verbindung $Ca C_2$ noch eine ganze Anzahl von anderen Körpern. Moissan (Compt. rend. **127**, 457; Ch. Cbl. 1898, II, 988) zersetzte Calciumkarbid mit Zuckerlösung, so daß der Kalk in Lösung verblieb; im Rückstande (3,2 bis 5,3 Proz.) konnten chemisch und mikroskopisch nachgewiesen werden: Siliciumkarbid, manchmal Calciumsilicium und krystallisierte Kieselsäure, Schwefelcalcium und Schwefelaluminium, Eisensilicium und Eisenkohlenstoffsilicid, Phosphorcalcium und Graphit (niemals Diamant).

Das Vorkommen von Ferrosilicium, Siliciumkarbid (Karborundum) u. s. w. im technischen Calciumkarbid ist zwar wissenschaftlich interessant, aber für die Verwendung zur Acetylenentwickelung unwesentlich. Hempel und Kahl (Zsch. angew. Ch. 1898, 53) fanden in amerikanischem Calciumkarbid 6—8 Proz. Karborundum und Eisensilicid neben 0,2—0,24 Proz. Kieselsäure.

Ahrens (Zsch. angew. Ch. 1900, 439) hat als zufällige Verunreinigungen in Calciumkarbid Eisensilicid, Carboeisensilicid und Kupfereisensilicid gefunden und beschreibt die dafür angewendeten analytischen Methoden.

Bei der Analyse des technischen Calciumkarbids steht in erster Linie die Gesamtausbeute an Gas, welches das Calciumkarbid bei der Behandlung mit Wasser bildet. Hiermit begnügt man sich wohl in den meisten Fällen, indem man das Gas als Acetylen ansieht und berechnet. Aber bekanntlich ist das aus technischem Calciumkarbid erhaltene Gas nie reines Acetylen und enthält vielmehr bis zu 4 Proz. Verunreinigungen. Von solchen sind zu beachten: Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Ammoniak, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Nur die drei ersten dieser Körper sind als wesentliche Verunreinigungen anzusehen, indem der Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff einerseits dem Gase einen sehr üblen Geruch und giftige Eigenschaften mitteilen, und andererseits bei der Verbrennung desselben schädliche Säuren geben. Die in gutem Calciumkarbid vorhandene Menge von Schwefelcalcium und Phosphorcalcium ist nur sehr gering, da man sie durch passende Auswahl der Rohmaterialien auf ein Minimum bringen kann. Aber es kann ja eben darauf ankommen, zu untersuchen, ob man ein gutes Calciumkarbid vor sich habe oder nicht.

Das Ammoniak, das allerdings, wenn überhaupt, nur spurenweise im Acetylen vorkommt, könnte zur Bildung von Acetylenmetallverbindungen Veranlassung geben und ist auch bei der Reinigung mit Chlorkalk schädlich.

Bei dem Phosphorcalcium ist auch nicht zu übersehen, daß der Phosphorwasserstoff die Bildung von explosivem Acetylenkupfer zu begünstigen scheint (was vom Ammoniak entschieden gilt). Wenn größere Mengen von Phosphorwasserstoff im Acetylen vorhanden sind, so kann dies sogar dahin führen, daß das Gas selbstentzündlich wird; es ist in der Tat ein Fall aus der Praxis bekannt, wo ein Calciumkarbid bei Berührung mit Wasser ein sich sofort selbst entzündendes Gas ergab.

Probenahme. Nach Lunge und Cedercreutz (Zsch. angew. Ch. 1897, 651) wird die Untersuchung des Calciumkarbids außerordentlich dadurch erschwert, daß die Blöcke, in denen es im Handel vorkommt, nichts weniger als homogen sind. Man sollte also ein Durchschnittsmuster durch Zerkleinerung und gutes Durchmischen einer größeren

Menge herstellen. Aber es ist garnicht daran zu denken, dies in der sonst gewöhnlichen Weise zu bewirken. Während der längeren Zeit, die notwendiger Weise vergehen muß, bis man die harte Masse genügend zerkleinert, fein gerieben und durchgemischt hat, wird durch die Luftfeuchtigkeit ein erheblicher Teil des Karbids zersetzt, wie es schon der Geruch anzeigt. Es bleibt also nichts übrig, als sich mit einem schnellen Zerschlagen in Stücke, etwa von Erbsengröße, zu begnügen, die man auch nur gröblich durchmischen kann. Um auf diesem Wege ein auch nur einigermaßen als Durchschnitt anzusehendes Muster zu erlangen, muß man mindestens 50 g, besser aber 100 g, für jede Untersuchung verwenden.

Selbst dann kann man noch nicht sicher sein, ein wirklich richtiges Durchschnittsmuster zu erhalten. Dies wäre nur möglich, wenn man ein größeres Muster aus verschiedenen Teilen der Schmelze entnähme und dieses in einer geschlossenen Kugelmühle oder in einer ähnlichen, die Luft abhaltenden Vorrichtung zerkleinerte und zugleich mischte. (Die gewöhnlichen Laboratoriums-Vorrichtungen zur Zerkleinerung von Proben würden durch die während derselben eintretende Zersetzung viel zu niedrige Resultate ergeben.) Dann könnte man sich auch bei der Analyse mit Portionen von etwa 10 g begnügen, für die man ein gewöhnliches (graduiertes) Glasgasometer verwenden kann, da sie nicht viel über 3 l Gas abgeben. Aber man müßte dann den Zerkleinerungsapparat so einrichten, daß er jedesmal vollkommen gereinigt und getrocknet werden könnte. Mangels eines solchen wird es eben bei Portionen von 50—100 g bleiben müssen.

In ganz ähnlichem Sinne äußert sich Paul Wolff (Zsch. f. Calciumkarbidfabr. **8**, 243): Besonders wenn das Karbid im Block geschmolzen war, können nebeneinander liegende Stellen ganz ungleiche Resultate geben. In den Fabriken, die mit Abstich arbeiten, wird von jedem Abstich sofort ein Stück genommen und bei Seite gelegt. Wo man Blockkarbid macht, wird der Block zunächst von der Kruste befreit, in Stücke zerschlagen, dabei möglichst viele Einzelproben genommen und dann noch weiter durch Steinbrecher etc. zerkleinert. Das noch heiße Karbid kann auf diesem Wege, besonders bei der in den Fabriken herrschenden hohen Temperatur, ohne wesentlichen Verlust durch Anziehung von Wasserdampf zerkleinert und die Proben zur Analyse daraus entnommen werden. Ganz anders liegt es bei der Probenahme durch den Empfänger oder Sachverständigen. Hier muß man aus mindestens einem Zehntel der Trommeln, unter möglichst gleichmäßiger Auswahl derselben, Proben in der Art entnehmen, daß jede der Trommeln geöffnet und schnell umgeschüttet wird; während des Umschüttens sind aus jeder Lage und jeder Größe der Stücke Proben zu nehmen, in eine bereitstehende Blechbüchse zu werfen und diese luftdicht zu verschließen und

zu versiegeln. Der Chemiker muß dann im Laboratorium den Inhalt der Büchse in einem eisernen Mörser mit breitem Pistill rasch zerkleinern, gut durchmischen und daraus für jede Einzelprobe nicht unter 50 g entnehmen.

Nach den Vorschriften des Deutschen Acetylenvereins[1]) soll man bei Waggonladungen aus jeder zehnten 100 kg-Trommel ein Muster von je 500 g aus zwei Stellen (mit der Schaufel, nicht mit der Hand!) ziehen und die Muster einzeln oder vereinigt in zugelöteten Büchsen oder Glasflaschen mit gut eingeschliffenem Stöpsel dem Chemiker zuschicken, der somit pro Waggon ca. 5 kg Muster erhält.

Nach Vogels Handbuch für Acetylen S. 99[2]) soll man aus jeder zehnten Trommel Muster von ungefähr $^1/_4$ kg herausnehmen.

Die einzelnen Muster geben untereinander sehr verschiedene Gasausbeuten, und selbst die durch Zerkleinerung jedes Einzelmusters gewonnenen Proben zeigen untereinander noch namhafte Differenzen (Vogel a. a. O., S. 100). Daher kommt die Vorschrift des D. A. V., mehrere Proben hintereinander zu vergasen (s. u.).

Nach denselben Vorschriften soll das Karbid nicht in Stücken über Faustgröße geliefert werden und andererseits nicht über 5 Proz. Staub (d. h. alles was durch ein Sieb von 1 qmm lichter Maschenweite hindurchgeht) enthalten.

Odernheimer (Chem.-Ztg. 1902, 703) betont, daß man ganz falsche Proben erhalte, wenn man nicht darauf Rücksicht nehme, daß der Staub sich vorzugsweise am Boden der Trommeln anhäufe. Man solle alle Trommeln vollständig auf ein großes Blech entleeren, den Inhalt schnell durcheinandermischen und an zwei Stellen je ca. 0,5 kg herausschaufeln, was man in eine sogleich zu verlötende Büchse bringt, bei größeren Posten (10—20 tons) besser in eine Blechtrommel mit Patentverschluß, deren Inhalt dann wieder wie oben durchgemischt wird, um ein Muster für die zu verlötende Büchse zu erhalten. Bei größeren Posten, von 100 Trommeln ab, nimmt man ein Muster aus jeder zehnten Trommel, bei kleineren verhältnismäßig mehr. Da beim Ablöten manchmal Explosionen vorkommen, so soll man die Trommeln nur durch Aufschlagen oder Aufschneiden öffnen.

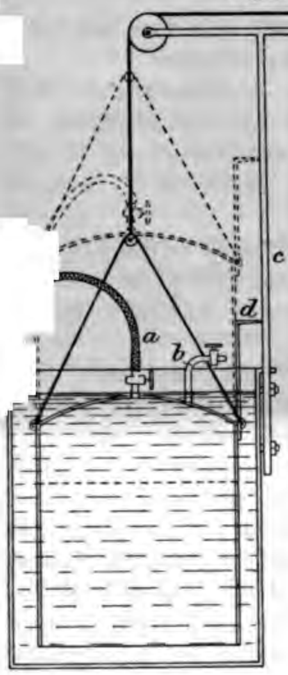
---

[1]) Methoden zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumkarbid. Herausgegeben vom Deutschen Acetylenverein. Halle a. S. 1900 (zusammengestellt von M. Altschul, N. Caro und P. Wolff, und weiterhin als „Vorschriften des D. A. V." zitiert).

[2]) Dieses Werk von 880 Seiten ist erst nach Abfassung vorliegenden Abschnittes erschienen, ist aber, soweit es Neues bietet, auch noch mit benutzt worden. Es behandelt natürlich auch die Prüfung von Calciumkarbid und Acetylen in sehr ausführlicher Weise.

Bestimmung der Gasausbeute. Je mehr man zur Analyse verwenden kann, desto besser, aber man kommt dann bald auf unbequeme Größen von Apparaten. 100 g chemisch reines Calciumkarbid würden 0,574 g reines Acetylen liefern, welche bei 0° und 760 mm Druck im trockenen Zustande ein Volumen von 35,019 l einnehmen. Technisches Calciumkarbid gibt natürlich weniger Gas aus (zuweilen kaum 250 l, auch noch weniger pro kg); wir geben weiter unten die darüber vom A. V. aufgestellten Vorschriften. Da man aber das Gas bei gewöhnlicher Temperatur und Druck und im feuchten Zustande auffangen und messen muß, wobei es unter Umständen bis 20 Proz. mehr Raum einnehmen kann, so müssen die Apparate eine entsprechende Größe haben, es muß also z. B. zur Untersuchung von 100 g Calciumkarbid ein Gasometer von mindestens 40 l Inhalt vorhanden sein.

Fig. 133.



Da für diesen Fall die gewöhnlichen Laboratoriumsgasometer doch nicht ausreichen, so kann man z. B. einen Apparat, wie Fig. 133 anwenden[1]), bestehend aus einem mit Wasser gefüllten, oben offenen Blechzylinder, in dem eine Blechglocke durch Rollen und Gegengewicht schwebend erhalten wird. Zum Einleiten des Gases kann man in bekannter Weise ein bis zum Boden führendes und sich dort nach oben umbiegendes festes Rohr verwenden, oder auch ein in den Deckel der Glocke einmündendes kurzes Rohr, das mit dem Entwickelungsgefäß durch ein Kautschukrohr *a* verbunden ist, so daß die Glocke ungehindert emporsteigen kann, wie es durch die punktierten Linien in Fig. 133 versinnlicht ist. Jedenfalls befindet sich im Deckel ein Stutzen mit Hahn *b*, durch welchen das Gas nach Beendigung der Operation aus-

[1]) Dieser in der Veröffentlichung von Lunge und Cedercreutz, a. a. O. beschriebene, von mir konstruierte Apparat ist in meinem Laboratorium beständig in Anwendung.

getrieben und verbrannt werden kann. Durch Anbringung einer Teilung an einer der Führungen *c* und einen Zeiger *d* kann man das Volumen des entwickelten Gases ablesen. Ein Thermometer und ein Manometer sollten an dem Apparate angebracht sein.

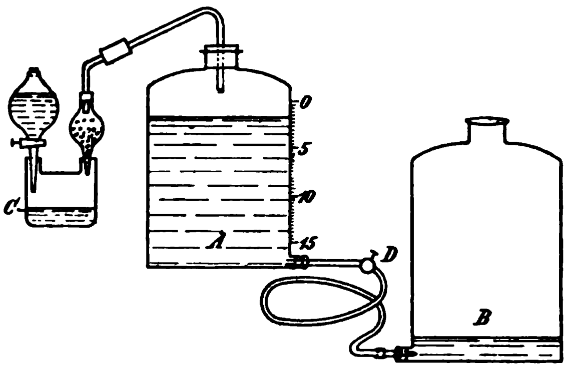
Wenn man keinen Gasbehälter der eben beschriebenen Art zur Verfügung hat, so kann man sich mit dem Bd. I, S. 514 abgebildeten Apparate behelfen; doch müßte bei Anwendung von 50 g Calciumkarbid die Flasche einen Inhalt von 20 l haben. Man wird das Wasser abwechselnd in zwei graduierte Zylinder ablaufen lassen und kann das Gasvolumen auf diesem Wege recht genau messen. Statt der graduierten Zylinder kann man natürlich auch eine zweite Flasche anwenden, die mit der ersten durch ein ebenfalls von einem Bodentubulus ausgehendes Kautschukrohr verbunden ist, wie es H. Bamberger (Zsch. angew. Ch. 1898, 242) vorschlägt; doch ist das Höher- und Tieferstellen bei Flaschen von 20 l Inhalt keine sehr angenehme Aufgabe (vgl. auch unten S. 715, Fig. 138).

Selbstverständlich muß man berücksichtigen, daß das Acetylen in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Man darf also unter keinen Umständen reines Wasser als Sperrwasser benutzen, sondern nur solches, welches mit Acetylen vollständig gesättigt ist. Dies geschieht am einfachsten dadurch, daß man zweimal je 1 Proz. vom Gewichte des Sperrwassers an Karbid zersetzt und das Gas durch das Sperrwasser streichen läßt. Auch konzentrierte Kochsalzlösung löst als Sperrflüssigkeit sehr wenig Acetylen auf, muß aber immerhin auch einmal mit Gas behandelt sein, ehe man den Apparat für genauere Messungen verwenden kann. Man könnte auch das Sperrwasser noch mit einer dünnen Ölschicht bedecken, doch ist dies bei Beobachtung der eben erwähnten Maßregeln unnötig. Übrigens löst auch das Öl etwas Acetylen auf, wie Fuchs und Schiff gezeigt haben, und wird daher besser fortgelassen.

Zur Zersetzung des Calciumkarbids und Entwickelung des Acetylens kann man entweder den in Fig. 135 skizzierten Apparat anwenden, bei dem das abgewogene Karbid in den Kolben kommt und das Wasser dann langsam einlaufen gelassen wird; oder aber man kann, wie in Fig. 136 gezeigt, umgekehrt verfahren, nämlich den Kolben *a* mit Kochsalzlösung beschicken, das Karbid in dem Rohre *b* abwägen, sofort in den weiten und dicken Kautschukschlauch *c* stecken, der mindestens an diesem Ende ganz trocken sein muß, und dann durch Heben von *c* das Karbid in die Flüssigkeit fallen lassen. Um die Gasentwickelung nicht allzu stürmisch zu machen, wird man besser einen entsprechend starken Quetschhahn *d* einschieben und das Karbid in mehreren Portionen nach *a* gelangen lassen. In wenigen Minuten ist alles beendigt, was natürlich durch Umschütteln beschleunigt wird. Das zuletzt beschriebene Ver-

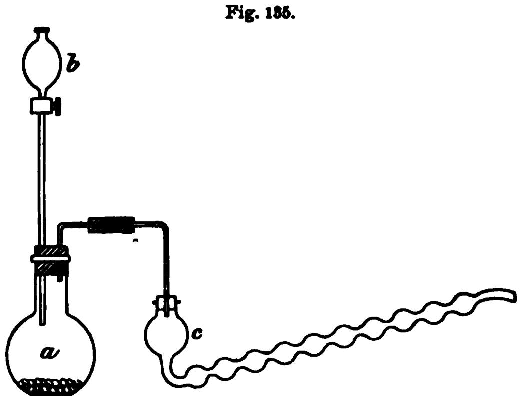
fahren hat den Vorteil, daß man nicht wie bei dem ersten jedesmal den Kolben *a* vorher sorgfältig trocknen muß. Das erstere dagegen eignet sich mehr für den Fall, daß man das Gas nicht messen, sondern seine Verunreinigungen bestimmen will (s. u.). Auch der Bambergersche

Fig. 134.



Apparat, Fig. 134, hat in der Flasche *C* eine ähnliche Vorrichtung, wie Fig. 133, nämlich einen Tropftrichter; außerdem auch eine mit Baumwolle gefüllte Kugel im Gasabführungsrohre. Vgl. auch den ganz ähnlichen Apparat von Fuchs und Schiff, Chem.-Ztg. **21**, 875.

Fig. 135.

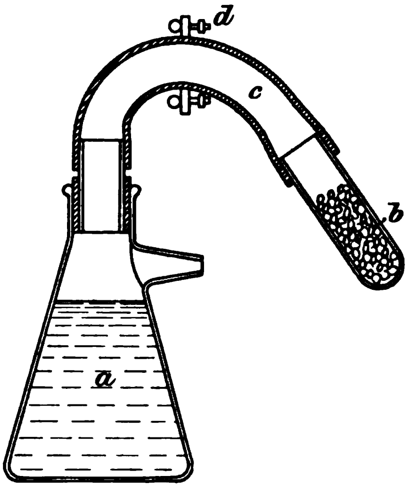


H. Bamberger hatte ursprünglich (Zsch. angew. Ch. 1898, 196) seinen Entwickelungsapparat für gewichtsanalytische Bestimmung des Gehaltes an reinem Calciumkarbid bestimmt, indem man aus der Flasche *A* das Gas, welches durch den Tropftrichter *B* entwickelt wird, durch ein Chlorcalciumrohr *C* entweichen läßt (Fig. 137) und den Gewichtsverlust des ganzen Apparates bestimmt. Reines CaC_2 gibt 40,625 Gewichtsprozent Acetylen ab. Das Eintropfen der im Tropftrichter enthaltenen (15—20-proz.) Chlornatriumlösung sollte sehr langsam, etwa in 3 bis 4 Stunden geschehen, was übrigens auch für die oben beschriebenen

Apparate zur Messung des Gasvolumens gilt. In beiden Fällen muß eine Salzlösung angewendet werden, weil diese einerseits nur wenig Acetylen auflöst und andererseits dabei keine so starke Erwärmung wie mit reinem Wasser auftritt.

Man kann den gefundenen Gewichtsverlust entweder auf Prozente an CaC_2 umrechnen (wobei 0,4057 g Gewichtsverlust immer = 1 g CaC_2), oder auf Liter Acetylen (wobei jedes Proz. CaC_2 immer 35,02 l C_2H_2 bei 0° und 760 mm Barometerstand entspricht). Bamberger gibt a. a. O. eine Tabelle zur Erleichterung der Umrechnung (auch bei Vogel a. a. O. S. 110).

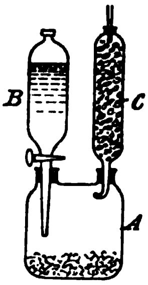
Fig. 136.



Für genauere Bestimmungen ist die Gewichtsverlustmethode nicht zu empfehlen, da ein vollständiges Trocknen des entweichenden Gases in einfachen Apparaten, wie man sie behufs des Abwägens anwenden muß, nicht immer sicher zu erreichen ist, was ja auch von der analogen Kohlensäurebestimmung gilt.

Nach den Vorschriften des D. A. V. soll der Apparat zur Calciumkarbidbewertung ein Einwurfsapparat (also wie in Fig. 136) sein, in dem das dem Chemiker übergebene Muster im ganzen vergast und das entwickelte Gas in einem Gasbehälter gemessen wird. Dieser muß mit einem Thermometer versehen sein, das die Temperatur des Sperrwassers zeigt, sowie mit einem Manometer. Man muß in dem Apparate eine größere Menge Karbid vergasen können. Der Gasbehälter wird einen dem entsprechenden Inhalt haben; er muß bis auf $^1/_4$ Prozent genau ausgemessen sein, leichten Gang haben und durch Gegengewicht balanciert sein. Es werden dann verschiedene Ausführungsformen solcher Apparate beschrieben. Nach der einen besitzt der (metallische) zylindrische Entwickler Schlammabfluß, Gasableitungsrohr, einen mit Schrauben befestigten Deckel und geneigten Boden. In seinem oberen Teile befinden sich 10 Kästen, welche je 0,5 kg Karbid aufnehmen können und um eine zentrale Welle so angeordnet sind, daß man sie von außen durch Drehung einer Kurbel einen nach dem anderen mittels Aufklappens

Fig. 137.



seines Bodens in das Wasser des Entwicklers entleeren kann. Das Gas geht zuerst durch einen kleinen Wascher und dann in den Gasbehälter, der nach demselben Prinzip wie Fig. 133 gebaut ist, ca. 200 l faßt und bei einer Höhe der Glocke von 850 mm und Durchmesser von 550 mm eine genaue Ablesung des Standes bis 0,5 l gestattet. Zuerst wird das Sperrwasser durch Zersetzung von 300—400 g eines beliebigen Karbids mit Acetylen gesättigt, wobei auch der tote Raum des Entwicklers unter den Druck des Sperrwassers gesetzt wird; nach 2 Stunden entleert man den Gasbehälter bis zum Nullpunkt und bringt nun die einzelnen, vorher mit abgewogenen Karbidproben gefüllten Karbidbehälter nacheinander zur Zersetzung, wobei man immer 5—10 Minuten wartet, bis die Hauptentwickelung des Gases vorbei ist, dann den Verbindungshahn zwischen Wasser und Gasbehälter schließt, durch Auflegen von Gewichten auf die Glocke des Gasbehälters das Manometer bis zum Einstehen auf den Normalpunkt bringt, den Stand des Gasbehälters, Barometers und Thermometers abliest, den Gasbehälter bis zum Nullpunkt entleert, den Verbindungshahn öffnet, den Inhalt eines zweiten Karbidbehälters durch Drehung der Kurbel zur Zersetzung bringt und so fortfährt, bis alles Karbid zersetzt ist, wobei man das letzte Mal mindestens zwei Stunden wartet, um alles zu vergasen, ehe man abliest. Die Gewichte von Karbid in allen Behältern werden addiert, ebenso die Ablesungen des Gases im Gasbehälter nach allen Einzeloperationen unter Umrechnung auf 15° C. und 760 mm Druck.

Die Vorschriften des D. A. V. beschreiben auch noch andere als die obige Form von Apparaten und erwähnen, daß man in Ermangelung dieser [etwas komplizierten und teueren] Formen auch kleinere Apparate benutzen könne, z. B. solche, welche wie Fig. 138 aus Glasgefäßen konstruiert sind (vergl. oben S. 133), wobei man aber nicht unter 50 g Karbid zersetzen solle. Am besten zersetze man auch hier das Karbid durch Einfallen in Wasser; wolle man dies durch Zutropfen von Wasser tun, so soll dies bei 50 g Karbid in 3—3½ Stunden beendigt sein, das Gas aber immer mit allen Kautelen gemessen werden. Die Karbidproben sollen in einem trockenen, eisernen Mörser mit einer ledernen oder Gummikappe, oder in einem kaffeemühlenartigen Apparate zerkleinert werden.

In Fig. 138 bedeutet *a* die Zersetzungsflasche von ca. 250 g Inhalt, deren 15 mm weiter Hals durch Kautschukschlauch mit der doppelt tubulierten Kugel *b* verbunden ist; die letztere ist wieder mit dem konischen Kolben *c* von ca. 100 ccm Inhalt verbunden. Auf der anderen Seite kommuniziert *a* durch den Hahn *e* mit der 20 l fassenden Meßflasche *f*, die mit Acetylenwasser gefüllt ist und am Boden mit einer gleich großen Flasche *g* in Verbindung steht. Man beschickt *a* mit

50 ccm Acetylenwasser, füllt *f* mit Wasser durch Heben von *g* bis zur Nullmarke, schließt den Hahn *e* und verbindet mit *a*. In *c* wägt man 50 g Karbid ein und läßt dieses nach und nach durch Heben von *c* in die Kugel *b* und von da nach *a* hineinfallen, nachdem man *e* geöffnet und *f* etwas hoch gestellt hat. Zuletzt läßt man etwa 2 Stunden stehen, bringt das Wasser in *f* und *g* durch passende Stellung der Gefäße auf ein Niveau und liest das Volum in *f*, sowie Temperatur und Barometer ab. Man kann statt der Kombination *a*, *b*, *c* auch einen Eintropfapparat (ähnlich wie Fig. 135) anwenden, wobei man für 50 g Karbid etwa 150 g Wasser

Fig. 138.



in ca. 3 Stunden eintropfen läßt, unter Vermeidung einer Erhitzung, die man eventuell durch Einstellen des Entwickelungsgefäßes in kaltes Wasser abhält.

Rossel und Landriset (Zsch. angew. Ch. 1901, 78) beschreiben einen Apparat, in dem ein durchlöcherter Zinkkorb (für je 25 g Calciumkarbid) an einem Glasstabe befestigt ist, der durch den Kork der 6—7 l haltenden Entwickelungsflasche verschoben werden kann. Durch Eintauchen des Korbes in das Wasser der Flasche (5 l) wird das Gas entbunden, geht durch beliebige Waschflaschen und dann in ein Gasometer von 10 l Inhalt und nur 10 cm Durchmesser der Glocke, die sehr genau eingeteilt ist. Das Entwicklungswasser muß vorher durch Einführung von 2 Portionen Karbid zu je 30 g mit Acetylen gesättigt werden; das Wasser des Gasometers wird mit Kochsalz gesättigt. Das

letztere ist mit einem Wassermanometer und Thermometer versehen. Je nachdem man das Karbid sofort vollständig oder nur oberflächlich eintaucht, ist die Temperaturerhöhung und die Schwefelwasserstoffentwicklung ganz verschieden. Bei dem Tropfsystem entweicht viel Schwefel als H_2S und andere Thioverbindungen; bei plötzlichem Eintauchen aber gar kein H_2S.

Cedercreutz (Zsch. angew. Ch. 1901, 83) beschreibt einen sehr zweckmäßig eingerichteten Apparat, der von Max Kaehler und Martini in Berlin hergestellt wird.

Der Apparat von Setterberg (Chem.-Ztg. Repert. 1900, 4) ist unbrauchbar, da er nur für je 3 g Calciumkarbid bestimmt ist. Nicht viel besser ist der Apparat von Magnanini und Vannini (Ch. Cbl. 1900, I, 1308), in dem man 6—7 g Karbid untersuchen kann. So kleine Mengen können nie brauchbare Durchschnittsproben ergeben. Auch der Apparat von Recchi (ebend. 1903, I, 1438) bietet nichts Besonderes.

Ein Apparat zur Analyse des Calciumkarbids durch Gewichtsabnahme wird von Erdmann und v. Unruh beschrieben (Ch. Cbl. 1900, I, 998). Ein eben solcher von Formenti (ebend. 1902, II, 1341). Wir haben schon S. 713 gesehen, daß dieses Prinzip durchaus nicht zu empfehlen ist, um so mehr, als es sich praktisch nur auf sehr kleine Karbidproben anwenden läßt.

Die Umrechnung der direkt gefundenen Volume Acetylen auf 0° und 760 mm Druck kann man sich durch die dem Bd. I d. W. beigegebenen Tabellen VI und VII sehr erleichtern. Man kann die für die Temperaturreduktion bestimmte Tabelle VI selbst dann noch benutzen, wenn man die Gasausbeute nicht auf 0°, sondern auf 15° umrechnen will. In diesem Fall sucht man das direkt bei t° gefundene Volumen in der Spalte für 15° auf und findet dann das auf 15° reduzierte Volumen in derselben Horizontallinie unter Spalte t. Man habe z. B. aus 50 g Calciumkarbid 16,5 l Gas von 20° entwickelt. In der Tabelle finden wir:

15°	20°
16,12	15,84
17,06	16,76.

Eine leichte Kopfrechnung zeigt uns, daß 16,5 der ersten Spalte nahe genug 16,2 der zweiten entspricht, daß also 16,5 l von 20° bei 15° ein Volumen von 16,2 l einnehmen werden. Natürlich kann man auch die Reduktion nach der Formel $\frac{273 + 15}{273 + t}$ vornehmen.

Eine von Hammerschmidt (Acetylen in Wiss. und Ind. 4, 69) berechnete Tabelle gestattet die Reduktion der gefundenen Gasvolumina auf 15° und 760 mm Druck für Temperaturen von 0—30° und Baro-

meterstände von 660—780 mm, wobei man nicht vergessen darf, den abgelesenen Barometerstand je nach der Temperatur des Quecksilbers zu korrigieren [am einfachsten durch Abziehen von 1 mm für Temperaturen von 0° bis 12°, von 2 mm für 13° bis 19°, von 3 mm von 20° ab]. Selbstverständlich muß der abgelesene Barometerstand immer noch durch Abziehen der dem Temperaturstand entsprechenden Wasserdampftension nach Tab. VIII von Bd. I berichtigt werden. Diese Tabelle ist auch bei Vogel a. a. O. S. 118 wiedergegeben. Hammerschmidt gibt auch noch folgende, genügend genaue Umrechnungsformel:

$$V_{15} = \frac{v}{100}\,(140{,}2 - 0{,}6\,t)\,\frac{B}{100},$$

wobei V_{15} das gesuchte Volum bei 15° C., v das abgelesene Volum bei t° C. und B den korrigierten Barometerstand bedeutet.

P. Wolff (a. a. O. S. 146) schlägt vor, daß als Handelskarbid eine Ware gelten solle, welche im Durchschnitt 280—300 l Gas bei 15° und 760 mm Druck ergibt. Für Karbid, das zwischen 280 und 250 l ergibt, soll eine prozentuelle Reduktion eintreten. Karbid, das unter 250 l ergibt, braucht nicht abgenommen zu werden. Das Karbid ist in Stücken von Faustgröße bis Haselnußgröße zu liefern, und es darf in jeder Trommel nicht über 15 Proz. Staub enthalten sein.

Nach den Bestimmungen des Deutschen Acetylenvereins soll 1 kg wenigstens 290 l Rohacetylen bei 15° und 760 mm Druck abgeben, mit einer Analysen-Latitude von 2 Prozent. Wenn die Ausbeute von 290—265 l beträgt (mit 2 Proz. Analysen-Latitude), so muß der Käufer das Karbid abnehmen, darf aber einen prozentualen Abzug vom Preise machen. Unter 265 l braucht das Karbid nicht abgenommen zu werden.

Die schädlichen *Verunreinigungen* des Karbids, insbesondere Phosphor und Schwefel, werden in der Regel nicht durch direkte Analyse des Karbids bestimmt, was bei ihrem geringen Betrage nicht leicht wäre, sondern durch Entwicklung von (unreinem) Acetylen aus dem Karbid und Bestimmung der gasförmigen Verunreinigungen in dem letzteren. Die erste brauchbare, dafür angegebene und noch heute vielfach ausgeführte Methode ist diejenige von Lunge und Cedercreutz (S. 707), welche im folgenden beschrieben ist.

Zur Bestimmung von H_2S und PH_3 soll man nicht das in einem Gasometer über Wasser oder Kochsalzlösung aufgefangene Gas verwenden, da die Sperrflüssigkeit immer etwas von jenen Verunreinigungen aufnehmen wird. Man muß vielmehr das Gas aus dem Entwicklungsapparat direkt durch die Absorptionsröhren für H_2S und PH_3 streichen lassen, wie es in Fig. 135, S. 712, gezeigt ist. Bei Anwendung des Bamberger-

schen Apparates, Fig. 137, kann man dies mit der Bestimmung der Acetylenausbeute durch Gewichtsverlust verbinden.

Zur quantitativen Bestimmung des Phosphorwasserstoffs schlug Willgerodt[1]) eine Oxydation mit Bromwasser vor, was aber wegen der starken Wirkung des Broms auf das Acetylen selbst zu verwerfen ist. Lunge und Cedercreutz (a. a. O.) haben gezeigt, daß dazu am besten eine Lösung von Chlorkalk oder bequemer von Natriumhypochlorit dient. Beide oxydieren den Phosphorwasserstoff leicht und vollständig, während die unterchlorigsauren Salze bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf Acetylen sind. Für analytische Zwecke eignet sich der Chlorkalk selbst allerdings nicht, wohl aber sehr gut eine Lösung von Natriumhypochlorit, wie sie durch Behandlung von Chlorkalklösung mit Natriumkarbonat entsteht. Die filtrierte Lösung absorbiert den Phosphorwasserstoff mit aller Leichtigkeit, und man kann die entstandene Phosphorsäure dann ohne weiteres durch Ausfällung mittels der gewöhnlichen Magnesiamischung bestimmen. Eine vorherige Zerstörung des nicht verbrauchten Hypochlorits ist nach unseren vergleichenden Versuchen vollkommen unnötig.

Zur praktischen Ausführung der Analyse benutzt man den Apparat Fig. 135; *a* ist ein gut ausgetrockneter Halbliterkolben, in den man 50 bis 70 g in erbsengroße Stücke zerkleinertes Calciumkarbid einträgt. Fein zerteiltes Karbid (Staub) dürfte man schon darum nicht anwenden, weil solches nicht ohne Gasverlust zu erhalten ist, außerdem darum nicht, weil solches eine zu stürmische Gasentwicklung verursacht. Die Wägung kann in dem vorher tarierten Kolben direkt geschehen, falls man eine dazu passende Wage besitzt, welche einen Ausschlag mit 50 oder mindestens 100 mg geben sollte. Im Halse des Kolbens ist ein Tropftrichter *b* angebracht, dessen untere Mündung zu einer Spitze verengt ist. Der Kolben kommuniziert mit einem der bekannten Zehnkugelapparate *c*. Zur größeren Sicherheit kann man diesen allenfalls noch mit einem zweiten Zehnkugelrohre verbinden, doch kann man dies bei Einhaltung obiger Vorschriften unterlassen. Der Apparat *c* wird mit 75 ccm einer 2—3-proz. Hypochloritlösung beschickt, was für alle praktisch vorkommenden Fälle ausreicht. Der Tropftrichter wird vollständig mit Wasser gefüllt und der Ausfluß des letzteren so geregelt, daß pro Minute 6—7 Tropfen austreten. Man kann dann den Apparat sich selbst überlassen, indem man nur immer wieder Wasser in *b* nachfüllt und von Zeit zu Zeit den Kolben *a* gelinde umschüttelt. Nach 3 bis 4 Stunden ist die Gasentwicklung beendigt. Nun läßt man so viel Wasser in den Kolben laufen, daß er bis zum Halse damit gefüllt

[1]) Berl. Ber. 1895, 2107.

ist, saugt noch etwas Luft durch den Apparat, um das in der großen Kugel von *c* stehende Gas durch die kleinen Kugeln hindurchzusaugen, entleert dann das Zehnkugelrohr *c* in ein Becherglas, spült nach und bestimmt die Phosphorsäure durch Magnesiamischung.

Statt der von mir hier wie schon früher sehr häufig angewendeten Zehnkugelröhren, die nach meinen Erfahrungen zu den wirksamsten Apparaten gehören und überall leicht zu beschaffen sind, kommt Hanekop[1]), der im übrigen genau wie oben verfährt, auf die bekannten Pettenkoferschen Röhren zurück, die keineswegs so sicher und gut wie die Zehnkugelröhren funktionieren.

Nach Keppeler (Journ. Gasbel. 1904, 62) sollen beim Durchleiten des Acetylens durch die Natriumhypochloritlösung gelegentlich Explosionen vorkommen; dies ist richtig, aber sehr selten, wie der ausgedehnte Gebrauch der Methode von L. u. C. anzeigt.

1	Volumprozent	PH_3	entspricht	14,0 g	P	im cbm Acetylen
1	-	SH_2	-	14,5 -	S	- - -

Bei ihren Analysen verschiedener Karbidsorten fanden Lunge und Cedercreutz zwischen 0,0380 und 0,0750 g Ca_3P_2 pro kg Karbid, entsprechend 93,1 bis 184 ccm H_3P, oder bei einer Annahme von 300 l Gas 0,031 bis 0,061 Volumproz. H_3P im Gase.

Nach Eitner und Keppeler (Journ. Gasbel. 1901, 548) ist diese Methode nicht ganz genau, weil gewisse organische Phosphorverbindungen im Acetylen enthalten sind, die durch das Hypochlorit nicht zu Phosphorsäure verbrannt werden. Sie ziehen daher vor, das Acetylen zu verbrennen und bewirken eine rußfreie und entleuchtete Verbrennung des Acetylens vermittelst Sauerstoffs durch einen eigentümlich gestalteten Brenner unter einer Glashaube, wie sie von Drehschmidt für Schwefelbestimmung im Leuchtgas gebraucht wird (vergl. S. 623), an deren Ausgangsrohr sich zwei Zehnkugelröhren und eine Peligotsche Vorlage anschließen; zuletzt kommt eine Wasserstrahl-Luftpumpe. Das erste Zehnkugelrohr enthält Wasser, das zweite eine aus Natronlauge und Brom bereitete Hypobromitlösung. Die letzte Vorlage bleibt leer. Durch die Pumpe wird so reguliert, daß die Luftblasen in den Zehnkugelröhren eben noch zählbar sind; die Flammenhöhe wird so eingestellt, daß pro Stunde ca. 10 l Acetylen verbrennen. Ein großer Teil des bei der Verbrennung entstehenden P_2O_5 schlägt sich schon an der Glashaube nieder, die man deshalb mit HCl-haltigem Wasser gut abwäscht, das man zur Abscheidung der aus dem Glase aufgenommenen Kieselsäure mit Ammoniumkarbonat eindampft; nach dem Filtrieren ver-

[1]) Zsch. angew. Chem. 1899, 594.

einigt man die Lösung mit derjenigen aus den Vorlagen und bestimmt darin den Phosphor durch die Molybdänmethode, den Schwefel im Filtrat als $Ba\,SO_4$. Man finde auf diesem Wege stets mehr Phosphor als mit Hypochloritlösung.

Keppeler (eb. 1903, 777) zeigt, daß man bei dem obigen Verfahren statt des Sauerstoffs auch mit Luft verbrennen könne; man solle dann die Gase durch ein Zehnkugelrohr streichen lassen, dessen erste Kugeln mit Scheiben von Resistenzglas gefüllt sind, und das im Kondenswasser enthaltene SO_2 durch Brom oxydieren.

Ein Fehler dieses Verfahrens wäre nach Lidholm (s. u.), daß man das Karbid mit Wasser oder Salzlösungen nicht regelmäßig ganz zersetzen könne, um einen Brenner ohne Regulator zu speisen, der wieder Fehler einführen könne.

Nach Vogel a. a. O. S. 243 hat N. Caro schon früher eine der obigen ganz ähnliche Methode ausgearbeitet und dafür auch einen transportablen Apparat konstruiert. Man kann nach der Verbrennungsmethode auch die im Gase enthaltenen Siliciumverbindungen bestimmen, muß aber dann dem Apparate eine Haube von Platin oder Nickel geben und das Gas durch ganz reine (aus Natrium hergestellte) Natronlauge leiten, in der man dann, nach Auswaschen der Haube und Zusatz von Bromwasser, die Kieselsäure in bekannter Weise und im Filtrate daraus Phosphorsäure und Schwefelsäure bestimmt.

Lidholm[1]) bedient sich ebenfalls der Entwicklung von Acetylen aus dem Karbid, bewerkstelligt diese aber durch Zusatz von Alkohol so langsam, daß man ohne Regulator einen Brenner mit dem Gas speisen kann, und treibt das letzte Gas durch Wasserstoff aus. Er benutzt dazu einen Entwicklungskolben von 500 ccm Inhalt mit Rückflußkühler, der außerdem mit einem Einleitungsrohre für Wasserstoff und einem Tropftrichter versehen ist. Aus dem Rückflußkühler gelangt das Gas in einen kleinen Acetylenbrenner, über dem ein unten offener, 32 cm langer, 5 cm weiter Glaszylinder steht, dessen oberes Ende mit einer Waschflasche und dahinter mit einer Filterpumpe verbunden ist. Auf den Boden des Kolbens wird ca. 10 g Karbid in einem Tiegel eingeführt, die Luft durch Wasserstoff ausgetrieben, dieser wird angezündet und die Filterpumpe in Tätigkeit versetzt. Darauf läßt man auf das Karbid erst 50 ccm wasserfreien Alkohol, dann ebensoviel Wasser tropfen. Das entwickelte Acetylen verbrennt und die gebildete Phosphorsäure wird teils im Zylinder, teils in der Waschflasche zurückgehalten. Nach Be-

[1]) Nach einem mir vom Verfasser freundlichst zur Verfügung gestellten Korrekturabzug eines in der Zsch. angew. Chem. 1904, S. 1452 veröffentlichten Aufsatzes.

endigung der Gasentwicklung gießt man etwas Salzsäure in den Kolben, um den Kalk zu lösen und ein Springen des Kolbens beim Erhitzen zu verhindern, bringt unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff zum Kochen, spült dann den Zylinder, die Leitungsröhren und die Vorlage mit warmem verdünnten Ammoniak aus, filtriert die Lösung von der meist gebildeten Kieselsäure ab und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamischung. Die Resultate sind sehr gute.

Nach Gall (Zsch. Elektroch. 1903, 772) bleibt bei der Zersetzung des Karbids durch viel Wasser, also bei den Einwurfsapparaten, der Schwefel in der Kalkmilch und kann in dieser als $BaSO_4$ bestimmt werden. Er fand im Mittel 6,6 kg in 1 t Karbid. Dagegen gehe der Phosphor vollständig in das Gas über. Um ihn im Karbid zu bestimmen, wirft man das Karbidpulver in bei Rotglut geschmolzenes Natriumnitrat, worin es verbrennt. Die Masse wird in Wasser gelöst, mit Salpetersäure übersättigt und der Phosphor durch die Molybdatmethode bestimmt. Er fand in 1 t Karbid bis zu 648 g Phosphor, stammend aus dem Kalk, den Elektroden und dem Anthrazit. Lidholm (a. a. O.) hat diese Methode nachgeprüft, sie aber unbrauchbar gefunden.

Lidholm (Zsch. angew. Ch. 1904, 358) verwirft ebenso die Methode von Gall zur Schwefelbestimmung im Calciumkarbid als ungenau. Er selbst verfährt wie folgt, um sowohl den als Schwefelcalcium, wie den als Schwefelaluminium vorhandenen Schwefel zu bestimmen. Man mischt ca. 3 g des gepulverten Calciumkarbids mit der fünffachen Menge von reinem, geschmolzenem und darauf gepulvertem Kaliumnatriumkarbonat und zwei Teilen entwässertem, schwefelfreiem Chlorammonium und erhitzt die Masse in einem bedeckten Porzellantiegel mittels eines guten Spiritusbrenners[1]) unter Umschwenken des Tiegels mit der Zange. Nachdem die Masse fünf Minuten lang flüssig gehalten worden ist, gießt man sie auf eine Marmorplatte u. dgl. aus und bringt sie nach dem Erkalten in einen mit Hahntrichter und Rückflußkugelkühler versehenen Kolben. Der Kühler ist mit zwei Peligot-Vorlagen verbunden, die mit einer Kadmiumacetatlösung beschickt sind (5 g Kadmiumacetat + 20 g Zinkacetat + 200 ccm Eisessig zu einem Liter aufgelöst). Man verdrängt die Luft aus dem Apparat durch Kohlensäure, läßt durch den Hahntrichter 100 ccm Wasser einfließen und darauf tropfenweise 25 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. Die Gase (CO_2 und H_2S) streichen durch die Vorlagen, wo der Schwefelwasserstoff zurückgehalten wird. Wenn

[1]) Man kann gewiß auch einen Gasbrenner ohne allen Schaden anwenden, wenn man die Verbrennungsgase in der von mir Bd. I, S. 248 und 296 dieses Werkes beschriebenen Weise von der Schmelze entfernt hält. G. L.

die Gasentwicklung aufgehört hat, so setzt man den Kohlensäureentwickler und den Kühler in Betrieb und kocht etwa 10 Minuten, um allen H_2S in die Vorlagen zu treiben. Zu dem Inhalt derselben setzt man nun 10 ccm einer Lösung von 120 g krystallisiertem Kupfervitriol und 120 g konz. Schwefelsäure in 1 l, wodurch die Acetate in Sulfate übergeführt werden; die Sulfide gehen in Kupfersulfid über (vergl. Classen, Ausgew. Meth. d. anal. Ch. I, 520). Man filtriert und wäscht dieses aus, röstet es und glüht es scharf bei bedecktem Tiegel, um alles in CuO überzuführen. Das Gewicht des $CuO \times 0{,}4028$ = Gesamtschwefel im Karbid. Lidholm fand auf diesem Wege 0,585 bis 0,610 g Schwefel im kg Karbid.

Über die vollständige Analyse des Calciumkarbids, die eine sehr komplizierte Arbeit ist, welche für technische Zwecke nie in Frage kommt, vergl. Moissan a. a. O und Vogel a. a. O. S. 120.

C. Acetylen.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen des technischen Acetylens sind schon S. 707 besprochen worden. Die meisten derselben sind für praktische Zwecke unwesentlich, schon deshalb, weil sie in sehr geringen Mengen auftreten. Nur Phosphorwasserstoff und flüchtige Schwefelverbindungen sind wegen der schädlichen Wirkung ihrer Verbrennungsprodukte von Wichtigkeit und werden deshalb oft quantitativ bestimmt. Will man die geringen Mengen der anderen Verunreinigungen (Ammoniak, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff; Methan ist nie mit Sicherheit nachgewiesen worden) bestimmen, so muß man größere Mengen des Rohacetylens, etwa 500 ccm, mit rauchender Schwefelsäure behandeln, die das Acetylen und Ammoniak aufnimmt, und im Rückstande die übrigen Gase nach den gewöhnlichen Methoden der Gasanalyse untersuchen.

Als Reagens für schädliche Verunreinigungen des Acetylens überhaupt verwendet Keppeler (Journ. Gasbel. 1904, 461) eine schon von Bergé und Reychler empfohlene salzsaure Lösung von Quecksilberchlorid, in der durch jene Verunreinigungen ein Niederschlag hervorgerufen wird. Am bequemsten ist schwarzes Filtrierpapier, getränkt mit Quecksilberchloridlösung (zu erhalten durch E. Merck in Darmstadt), das man vor dem Versuche mit 10-proz. Salzsäure befeuchtet und über einen offenen, nicht entzündeten Acetylenbrenner hält. Bei Anwesenheit von Phosphor-, Schwefel-, oder Siliciumverbindungen entsteht ein weißer Beschlag auf dem Papier, bei reinem Acetylen nicht.

Rossel und Landriset (Zsch. angew. Chem. 1901, 77) analysieren das Acetylen in einer mit Quecksilber gefüllten Hempelschen Bürette

von 100 ccm Inhalt, in der sie durch 30 ccm rauchende Schwefelsäure das Acetylen absorbieren, worauf sie in den bekannten Hempelschen Pipetten (Bd. I, S. 228)' den Sauerstoff durch Pyrogallolkalium, Wasserstoff und Methan in der Explosionspipette bestimmen und den Stickstoff durch Differenz ermitteln. [Diese Methode ist höchst ungenau, da es sich, nach ihren eigenen Angaben, nur um 0,1 bis 0,2 Vol.-Proz. dieser Beimischungen handelt, also um 0,1 bis 0,2 ccm, die man mehrmals in die Pipetten hin- und zurückführen soll.]

Über vollständige Analyse des Acetylens, die für technische Zwecke kaum je erfordert werden wird, vergleiche man die Arbeit von Haber und Oechelhäuser, von v. Knorre und Arndt und von Fränkel, alle wiedergegeben bei Vogel a. a. O. S. 247 f.

Ausführlicher haben wir hier nur die Nachweisung und Bestimmung des Phosphorwasserstoffs und Schwefelwasserstoffs zu besprechen.

Den qualitativen Nachweis dieser Körper kann man nach den bekannten Methoden der Gasanalyse führen, wird aber bei den sehr geringen Mengen derselben selten sichere Resultate erhalten und besser gleich die quantitative Untersuchung vornehmen. Die von Eckelt vorgeschlagene Prüfung auf Phosphorwasserstoff (nach Wegnahme des H_2S) durch Schwärzung von Silbernitrat ist sehr trügerisch, da das Silber auch durch andere Körper reduziert werden kann.

Über die Verwendung von Quecksilberchlorid vergl. S. 722.

Die quantitative Bestimmung der Verunreinigung mit Phosphor- und Schwefelverbindungen kann nach den S. 717 ff. bei Calciumkarbid beschriebenen Methoden vorgenommen werden.

Nach Hempel und Kahl (Zsch. angew. Ch. 1898, 53) soll man in folgender Weise Phosphorwasserstoff im Acetylen leicht und schnell bestimmen können. Man mißt das Gas in einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette ab, treibt es in eine mit Quecksilber gefüllte Gaspipette, welche 3 ccm einer sauren Kupfersulfatlösung enthält (bereitet aus 15,6 g krystallisiertem Kupfervitriol, 100 ccm Wasser und 5 ccm einer im Verhältnis 1 : 5 verdünnten Schwefelsäure und vorher durch eine genügende Menge von Acetylen mit diesem Gase abgesättigt), schüttelt 3 Minuten und mißt den verbleibenden Gasrest. Der vierte Teil des so gefundenen Volumens entspricht dem Acetylen. [Diese Methode, wie jede Restmethode, hat Übelstände; erstens daß durch Zersetzbarkeit des Phosphorwasserstoffs mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff Fehler entstehen können, die von den Autoren selbst erwähnt werden; zweitens, und ganz entscheidend für die praktische Anwendung, daß die im Acetylen vorkommenden geringen Mengen von Phosphorwasserstoff bei Anwendung der doch nur 100 ccm enthaltenden Queck-

silbergasbüretten gar nicht mit irgend welcher Sicherheit gemessen werden können, da sie nur wenige Hundertstel eines ccm ausmachen.]

Daß im technischen Acetylen der Schwefel* nicht nur als Schwefelwasserstoff vorkommt (was auch durch die stark alkalische Reaktion des Rückstandes keineswegs ganz verhindert wird), sondern auch in anderen Formen, haben Lunge und Cedercreutz a. a. O. bewiesen; es wird übrigens u. a. auch von Moissan a. a. O. und vielen anderen erwähnt.

Diese Schwefelverbindungen werden durch die Hypochloritlösung zu Schwefelsäure oxydiert und können, falls man eine von Sulfaten freie Hypochloritlösung und schwefelsäurefreie Magnesiamischung angewendet hat, nach Ansäuern des Filtrates von der Phosphorbestimmung durch Chlorbaryum bestimmt werden, oder, was einfacher ist, man teilt die Hypochloritlösung in zwei Teile und benutzt den einen zur Bestimmung der Phosphorsäure, den anderen zur Bestimmung der Schwefelsäure.

Nach Moissan (a. a. O.) wird H_2S im Acetylen nicht vorgefunden, wenn das Calciumkarbid durch überschüssiges Wasser zersetzt wird (was bekanntlich bei einer Klasse von Entwicklungsapparaten, den „Tauchapparaten“, aber nicht bei den „Tropfapparaten“ geschieht, vergl. auch Gall, oben S. 721).

Ammoniak wird kaum je in bestimmbarer Menge vorkommen und müßte dann durch Durchsaugen durch Säure und Wiederaustreiben, oder durch „Neßlerisieren“ (Bd. I, S. 722), nicht etwa durch Veränderung des Titers der Säure bestimmt werden, was zu Irrtümern Veranlassung geben könnte, wo es sich um so winzige Mengen handelt.

Die Industrie des Steinkohlenteers.

Von

Dr. H. Köhler,

Perth Amboy, N. J., U. S. A.

Als Quellen für den Steinkohlenteer kommen nur die folgenden in Betracht:

1. die Leuchtgasindustrie; sie liefert noch heute als sogenannten „Gasteer" die größte Menge des zur Verarbeitung gelangenden Steinkohlenteers;

2. die Koksindustrie, welche als sogenannten „Zechenteer" gleichfalls sehr bedeutende Mengen von Teer produziert, seit man, besonders in Deutschland, mehr und mehr zum Bau geschlossener Koksöfen übergegangen ist, und es steht zu erwarten, daß diese Industrie mit der Zeit in Bezug auf Teerproduktion die erstere überflügeln wird;

3. die Roheisenindustrie, welche neuerdings, namentlich in Schottland, die Gewinnung der flüchtigen Produkte beim Hochofenprozeß erfolgreich durchgeführt hat und unter dem Namen „Hochofenteer" nicht unbedeutende Mengen eines eigentümlichen Teeres auf den Markt wirft;

4. die Generatorgas- und Wassergasindustrie, besonders in England und Amerika ausgebildet, deren flüssiges Nebenprodukt unter der Bezeichnung „Generatorteer" zur Verwertung gelangt.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Steinkohlenteers.

Der Steinkohlenteer ist von dunkler, meist schwarzer Farbe, von ölartiger oder dickflüssiger bis zähflüssiger Beschaffenheit und einem charakteristischen, kreosotartigen Geruch, welcher je nach seiner Provenienz verschieden ist. Seine physikalischen Eigenschaften und chemische Zusammensetzung sind wechselnd und hängen von der Natur der verarbeiteten Steinkohle und mehr noch von der Art der Gewinnung ab. Die Konsistenz des Steinkohlenteers resultiert aus seinem Gehalt

an festen Kohlenwasserstoffen (Naphthalin, Phenanthren etc.) und an sogenanntem „freiem Kohlenstoff“ (Ruß); der letztere bedingt auch gleichzeitig dessen Farbe.

Das spezifische Gewicht des Steinkohlenteers verschiedener Abstammung schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen:

Herkunft des Steinkohlenteers	Spezifisches Gewicht von	bis	Mittel
Gasteer[1]	1·115	1·220	1·155
Koksofenteer			
a) aus Simon-Carvès-Öfen[2]	1·106	1·150	1·110
b) aus Carvès-Hüssener-Öfen[3]	1·139	—	—
c) aus Hoffmann-Otto-Öfen[4]	1·1198	—	—
d) aus Semet-Solvay-Öfen[5]	1·170	—	—
e) aus Jameson-Öfen[6]	0·960	0·994	0·977
Hochofenteer[7]	0·954	—	—
Generatorteer[8]	1·080	—	—
Wassergasteer[9]	1·100	—	—

Auch das spezifische Gewicht des Steinkohlenteers hängt von der Natur seiner Bestandteile ab; bei Gasteer ist der Gehalt an freiem Kohlenstoff[10]) dafür in erster Linie bestimmend.

Im allgemeinen läßt sich sagen, daß Steinkohlenteere mit einem spezifischen Gewicht von weniger als 1,0000 in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, solche mit höherem spezifischen Gewicht in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe bestehen. Diese Unterschiede sind eine Funktion der Temperatur, bei der die Vergasung der Kohle stattgefunden hat[11]). Die ersteren werden nur ausnahmsweise erhalten, z. B. aus den Jameson-Koksöfen und Hochofengasen und werden besonders verarbeitet; nur die letzteren bilden das Produkt, das wir unter der Bezeichnung „Steinkohlenteer“ begreifen.

---

[1]) H. Köhler, Dingl. Polyt. Journ. **270**, S. 233.
[2]) Watson Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 605.
[3]) A. Hüssener, Stahl und Eisen 1883, S. 397.
[4]) Lunge und Schmid, Chem. Ind. 1887, S. 337.
[5]) H. O. Hofmann, Eng. and Min. Journ. 1898, S. 428.
[6]) Watson Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, S. 403.
[7]) Ibid.
[8]) Ibid.
[9]) Elliot, Am. Chem. Journ. 1884, S. 77.
[10]) Köhler, Dingl. Polyt. Journ. **270**, S. 233.
[11]) Vergl. hierüber Lunge-Köhler, Ind. des Steinkohlenteers, IV. Aufl., 1900, S. 30 u. f.

Folgende Analysen von E. Mills (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 326) geben ein Bild der elementaren Zusammensetzung des Steinkohlenteers:

	Londoner Gasteer %	Teer aus schottischer Kannelkohle %
Kohlenstoff	77·53	85·33
Wasserstoff	6·33	7·33
Stickstoff	1·03	0·85
Schwefel	0·61	0·43
Sauerstoff	14·50	6·06
	100·00	100·00

Der Steinkohlenteer besteht zum Unterschied von Holzteer in der Hauptsache aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, letzterer aus Phenolen und Derivaten derselben, während der Teer aus Torf, Braunkohlen, bituminösen Schiefern hauptsächlich Kohlenwasserstoffe der fetten Reihe enthält. Zahlreiche Körper sind im Steinkohlenteer gefunden worden und dennoch wissen wir über die nähere Zusammensetzung mancher seiner Hauptbestandteile, z. B. des Pechs, des Kreosotöls, des Anthracenöles etc., noch äußerst wenig. Die letzten Jahre haben, namentlich durch die wertvollen Arbeiten von Kraemer und seinen Mitarbeitern und vieler anderer Chemiker, auch mehr Licht über dieses dunkle Gebiet verbreitet und damit der weiteren Erforschung des Steinkohlenteers neue Wege gebahnt. Dem Steinkohlenteer sind stets beträchtliche Mengen von Ammoniakwasser mechanisch beigemengt, er enthält mithin auch dessen Bestandteile, sowie diejenigen des Leuchtgases in physikalischer Absorption.

Natürlich spielen die Bestandteile dieser Edukte nur eine untergeordnete Rolle in der Gesamtzusammensetzung des Steinkohlenteers. Diese schätzt Kraemer (Journ. Gasbel. 1891, S. 225; Wagner-Fischers Jahresber. 1891, S. 47) für Teere deutscher Gasanstalten folgendermaßen:

Benzol und Homologe, $C_n H_{2n-6}$	2,50	Proz.
Phenole und Homologe, $C_n H_{2n-7} OH$	2,00	-
Pyridin- und Chinolinbasen, $C_n H_{2n-7} N$	0,25	-
Naphthalin (Acenaphthen), $C_n H_{2n-12}$	6,00	-
Schwere Öle, $C_n H_n$	20,00	-
Anthracen, Phenanthren, $C_n H_{2n-8}$	2,00	-
Asphalt (lösliche Bestandteile des Pechs), $C_{2n} H_n$	38,00	-
Kohle (unlösliche Bestandteile des Pechs), $C_{3n} H_n$	24,00	-
Wasser	4,00	-
Gase (Verlust bei der Destillation)	1,25	-
	100,00	

Guter Zechenteer (Koksofenteer) zeigt im wesentlichen dieselbe Zusammensetzung. Eine detaillierte Aufstellung aller bis jetzt im Steinkohlenteer nachgewiesenen oder mit größter Wahrscheinlichkeit darin vorkommenden Bestandteile geben Lunge und Köhler (l. c. S. 139 u. f.), auf die verwiesen werden muß.

A. Untersuchung des Steinkohlenteers.

Der Wert des Steinkohlenteers als Rohprodukt für die chemische Industrie richtet sich nach seinem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen, sowie der Abwesenheit von Gliedern der Fettreihe, Olefinen und Paraffinen. Die Untersuchung des Rohteers erstreckt sich auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts, des „freien Kohlenstoffs" und die Destillationsprobe, welche zugleich den Gehalt an Ammoniakwasser (Gaswasser) ergibt. Über Probenahme vergl. E. Senger (Journ. Gasbel. **45**, S. 841).

Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts des Steinkohlenteers ist eine vorgängige Entwässerung desselben erforderlich. Man führt diese aus, indem man in einem großen, bedeckten Becherglas den Teer während 24 Stunden in heißes Wasser (nicht über 50° warm) stellt, wodurch das Wasser sich an der Oberfläche abscheidet und durch Abgießen, sowie Betupfen mit Filtrierpapier entfernt werden kann. Ich bediene mich hierzu mit Vorteil einer hohen, möglichst dünnwandigen Flasche mit engem Hals, welcher einen doppelt durchbohrten Korkstopfen trägt. Die eine Bohrung wird mit einem mit Glashahn versehenen Heber, die andere mit einem Luftrohr versehen, das durch ein aus einem Stückchen Kautschukschlauch hergestelltes Ventil geschlossen ist (siehe Fig. 139). Die Flasche wird häufig durch gelinden Schlag erschüttert, um das Aufsteigen des Wassers an die Oberfläche zu befördern. Sind die Wasserbläschen an der unteren Gefäßwandung verschwunden, so kann man den dünnflüssigen Teer heraushebern, indem man die ersten Anteile, als noch wasserhaltig, verwirft. Den wasserfreien Teer läßt man auf 15° abkühlen.

Zur Ermittelung des spezifischen Gewichts des entwässerten Teers läßt sich wegen seiner Zähflüssigkeit bei 15° ein gewöhnliches Pyknometer nicht verwenden. Watson Smith (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, S. 496) wägt daher genau ein Liter ab, aber diese Bestimmung ist nur unter Benutzung einer sehr guten Wage genau. Ich benutze ein enghalsiges 100 ccm-Kölbchen, das ich aus einem Tropftrichter bis genau

zur Marke fülle. Man kann in diesem Falle die Wägung mit größter Genauigkeit noch auf der analytischen Wage vornehmen, doch ist das Füllen des Kölbchens auf die angegebene Weise zeitraubend und bei sehr dickflüssigen Teeren unter Umständen unmöglich.

Die Anwendung des Aräometers zur Bestimmung des spezifischen Gewichts des Steinkohlenteers gibt erfahrungsgemäß keine zuverlässigen Resultate, wenigstens nicht bei einer Temperatur von 15°. G. Lunge (Zsch. angew. Chem. 1894, S. 449) hat ein kleines Instrument konstruiert, das absolut genaue Resultate gibt und sich leicht aus den im Handel erhältlichen Wägegläschen herstellen läßt, indem man in den Glasstopfen des Gläschens *A* (s. Fig. 140) einfach einen von oben nach unten durchgehenden Kerb *a* von etwa 2 mm Breite und Tiefe einfeilt.

Fig. 139.

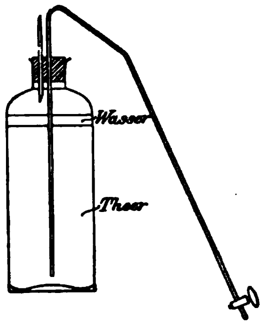
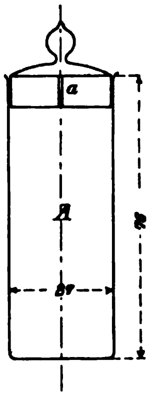


Fig. 140.



Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts des Teers mit diesem Instrument verfährt man wie bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts fester Substanzen. Erst bestimmt man ein für allemal das Eigengewicht des Gläschens (a) und dessen Gewicht nach Füllung mit Wasser von 15° (b). Dann trocknet man es aus, gießt beliebig viel Teer hinein, etwa bis zu $^2/_3$ der Höhe, und stellt das Glas mit abgenommenem Stopfen eine Stunde in heißes Wasser, bis alle Luftblasen aus dem dann ganz dünnen Teer entwichen sind. Nun läßt man erkalten und wägt das Glas + Teer (c). Hierauf füllt man mit Wasser auf, setzt den Stopfen auf, entfernt das aus dem Kerb des letzteren austretende Wasser, läßt in einem größeren Wassergefäß stehen, dessen Temperatur man kennt, trocknet außen ab und wägt wieder (d). Das gesuchte spezifische Gewicht des Teers ist dann

$$\frac{c - a}{b + c - (a + d)}.$$

Bestimmung des freien Kohlenstoffs.

Zur Bestimmung des freien Kohlenstoffs im Teer erwärmt man nach Kraemer (Journ. Gasbel. 1887, S. 849) eine abgewogene Menge desselben mit der 40-fachen Menge Xylol im Wasserbad, bis eine homogene Flüssigkeit entsteht, filtriert auf ein gewogenes Filter und wäscht das braunschwarze Pulver mit Xylol bis zum farblosen Ablauf nach. Nach dem Trocknen erhält man durch Zurückwiegen des Filters das Gewicht des freien Kohlenstoffs. Nach meinen Erfahrungen filtriert die so stark verdünnte Teerlösung schlecht und läßt anfänglich nicht unbeträchtliche Mengen des äußerst fein verteilten Kohlenstoffs mit durchs Filter gehen; auch enthält das gewaschene Produkt leicht noch Spuren hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, welche bekanntlich sehr schwer löslich sind. Ich (Dingl. Polyt. Journ. 270, S. 233) verfahre daher mit bestem Erfolg so, daß ich 10 g Steinkohlenteer mit einer Mischung aus je 25 g Eisessig und Toluol am Rückflußkühler im Erlenmeyerschen Becher zum Sieden erhitze und die Flüssigkeit durch zwei ineinander geschobene, gegeneinander abtarierte Filter filtriere und mit heißem Toluol so lange nachwasche, bis dieses farblos abläuft. Man erhält auf diese Weise den Kohlenstoff vollkommen frei von teerigen Bestandteilen und findet aus der Gewichtsdifferenz der beiden Filter nach dem Trocknen bei 120° bis zu konstantem Gewicht die Menge des freien Kohlenstoffs in der untersuchten Probe.

Nach Kraemer und Spilker (Muspratts Chemie, 4. Aufl., **8**, S. 3) ist die für die Praxis bequemste Methode die folgende: Man erwärmt 1 Tl. des Teeres mit 3 Tl. Anilin und gießt die dünnflüssige Masse auf einen unglasierten, gebrannten Porzellanteller oder Biskuitscherben, welcher die löslichen Bestandteile des Teeres samt dem Anilin aufsaugt und den ungelösten, freien Kohlenstoff als blättrige Masse zurückläßt. Diese wird ohne Verlust vermittelst eines kleinen Holzspatels auf ein tariertes Uhrglas gebracht und nach mehrstündigem Trocknen im Wasserbadschrank gewogen.

Aus der Kohlezahl des Teers ergeben sich wichtige Schlüsse für die Verarbeitung desselben. Zunächst kann man aus ihr das Pechrendement mit ziemlicher Sicherheit berechnen, vorausgesetzt, daß man den Gehalt des Pechs von gewünschtem Härtegrad an freiem Kohlenstoff kennt. Ist K der Gehalt des Pechs und k derjenige des betreffenden Steinkohlenteers an freiem Kohlenstoff, so hat man die Gleichung

$$K : 100 = k : x.$$

Gutes, mittelhartes Steinkohlenteerpech, wie es die meisten Teerdestillationen heute erzeugen, besitzt einen Durchschnittsgehalt von

28 Proz. an freiem Kohlenstoff; aus einem normalen Steinkohlenteer[1]) ergibt sich daher die Pechausbeute x nach der Formel

$$x = \frac{100 . 16}{28} = 57\,\%.$$

Ferner läßt sich aus der Kohlezahl auch auf das Verhalten des Teers bei der Destillation mit einiger Sicherheit schließen.

Hodurek (Öst. Chem.-Ztg. 1904, 368) ermittelt den Kohlenstoff des Teers in ganz anderer als der gewöhnlichen Art, bei der nach seiner Angabe der „freie Kohlenstoff" noch sehr viel Bitumen enthalten soll. Er behandelt in einer Operation 1 g Pech mit 200 ccm Benzol und bestimmt den dabei bleibenden unlöslichen Rückstand nach dem Trocknen auf 100°; in einer zweiten Operation löst er 50 g Pech in 150 g Anthracenöl, filtriert, versetzt 4 g des Filtrats mit 200 ccm Benzol und bestimmt das Gewicht des hierbei entstehenden Niederschlages (Bitumens) nach Trocknen auf 100°. Durch Abzug dieses „Bitumens" von dem bei der ersten Operation erhaltenen Rückstand findet man den Gehalt an freiem Kohlenstoff.

Destillationsprobe.

Die Ausführung einer Probedestillation in der Glasretorte ist wegen der nicht genau wie im großen einzuhaltenden Versuchsbedingungen wenig zuverlässig. In der Technik begnügt man sich daher meist mit der Ermittelung des spezifischen Gewichts und der Kohlezahl oder aber man führt eine Destillation des betreffenden Teers im großen aus und untersucht oder verarbeitet die Destillate für sich.

Nach Kraemer und Spilker genügt in der Regel die Bestimmung des Wassergehalts, welche gleichzeitig auch den Gehalt an Leichtbenzol ergibt. Sie wird in einer 2 kg fassenden Metallblase an 1 kg Teer ausgeführt, entweder für sich oder, wenn ein Übersteigen desselben zu befürchten steht, vermischt mit demselben Gewicht an wasserfreiem Schweröl. Den Gehalt an Leichtbenzol erfährt man, wenn man das auf dem wäßrigen Destillat schwimmende Öl bis 120° abdestilliert.

Für die Probedestillation in der Retorte haben G. Lunge und J. Schmid (Chem. Ind. 1887, S. 337) folgendes Verfahren angegeben: Man verwendet gläserne, tubulierte Retorten von etwa 5 Liter Fassungsraum, füllt dieselben bis etwa zur Hälfte mit dem möglichst vorher schon auf die oben angegebene Weise entwässerten Steinkohlenteer und erhitzt in einem Sand-Luftbad. Im Tubulus der Retorte befestigt man einen doppelt durchbohrten Korkpfropfen, dessen eine Öffnung zur Aufnahme eines Thermometers bestimmt ist, während die andere dazu dient, ein zur Kapillare ausgezogenes Glasrohr bis etwa in die halbe Höhe der

[1]) Gehalt desselben an freiem Kohlenstoff etwa 16 Proz.

Flüssigkeit einzuführen. Letztere dient dazu, um nach dem Vorgang von Anschütz[1]) durch Durchsaugen eines geringen Luftstroms das so störende Stoßen der Flüssigkeit beim Sieden zu verhindern. So lange die überdestillierenden Öle vollkommen flüssig sind, wird der Hals der Retorte durch einen Vorstoß mit einem gewöhnlichen Liebigschen Kühler verbunden. Wenn sich im Kühlrohre die ersten festen Ausscheidungen zeigen (bei etwa 170—180°), entfernt man den Kühler und destilliert direkt in die Vorlagen. Da bei dieser Temperatur auch in der Regel die letzten Spuren von Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit entweichen, so kann man auch das fernere Durchleiten von Luft einstellen.

Die Destillation von $2^1/_2$ bis 3 Liter Teer dauert etwa 8 Stunden und es ist durchaus anzuraten, sie in einem Zuge bis zu Ende zu führen, nicht allein weil das Anheizen einer Retorte mit beim Erkalten bereits zähflüssig oder gar fest gewordenem Inhalt immer etwas sehr Bedenkliches hat, sondern auch weil während des Abkühlens und Anwärmens eine erhebliche Menge von Substanzen weit unter ihrem Siedepunkt übergehen.

Wenn der Teer nicht schon von vornherein von mechanisch beigemengtem Wasser befreit worden ist, so hat die Arbeit hiermit zu beginnen. Dies kann in der Retorte selbst geschehen, indem man deren Hals nach oben richtet und zur Kondensation des entweichenden Vorlaufs mit einem abwärts führenden Liebigschen Kühler verbindet. Man erhitzt den Teer auf 60 bis 70° und zieht von Zeit zu Zeit das auf der Oberfläche angesammelte Wasser mit einer Pipette ab. Diese Arbeit muß bei manchen Teersorten manchmal tagelang fortgeführt werden, indem man des Morgens das während der Ruhe über Nacht ausgeschiedene Wasser abhebt, ehe man wieder vorsichtig weiter erhitzt. Es versteht sich von selbst, daß die ganze Arbeit in einem dazu passenden Raum, zum mindesten aber über einem untergestellten flachen Blechgefäß zur Aufnahme des Teers bei etwaigem Platzen der Retorte ausgeführt werden muß. Auch ist stets eine genügende Menge trockenen Sandes zum Abdecken im Fall eines Brandes bereit zu halten.

Die einzelnen Fraktionen werden dabei wie folgt abgenommen:

1. Leichtöl bis 170°;
2. Mittelöl bis 230°;
3. Schweröl bis 270°;
4. Anthracenöl bis zum Schluß der Destillation, welche so lange fortgesetzt wird, als überhaupt noch etwas überzutreiben ist. (Hier wäre es zweckmäßig, nur so weit zu gehen, bis die Farbe des Destillats wechselt und sich durch Auftreten reichlicher Mengen von Chrysen intensiv gelbrot zu färben beginnt, weil man andernfalls zu hartes Pech und zu unreines Anthracen erhält, was man in der Praxis durchaus vermeidet.)

---

[1]) Destillation unter vermindertem Druck.

Die weitere Behandlung des Leichtöls zur Beurteilung seines ‹rtes werden wir in der Folge kennen lernen.

Das Mittelöl läßt man zur Abscheidung des Naphthalins mehrere ge stehen und kühlt dasselbe eventuell noch künstlich ab. Vom aus- ‹chiedenen Naphthalin wird getrennt durch Filtrieren und Pressen; das trat wird, wie später beschrieben, behandelt.

Das Kreosotöl erfährt die gleiche Behandlung wie das Mittelöl; ; aus diesen beiden Fraktionen gewonnene, abgepreßte Naphthalin rd vereinigt und zusammen als „Rohnaphthalin" in Rechnung gestellt.

Das Anthracenöl bleibt gleichfalls nach dem Erkalten längere it (3 bis 4 Tage) stehen, da das Anthracen nur langsam auskrystalli- rt; es wird dann durch Leinwand filtriert, das Rohanthracen kalt ge- ‹ßt, eventuell auf porösem Tonteller auf 30 bis 40° erwärmt, abermals preßt und gewogen. Die Ermittelung seines Gehaltes an Reinanthracen ‹chieht nach der später zu beschreibenden Methode.

Diese erste Destillation des Steinkohlenteers ergibt daher folgende ‹ten zur Beurteilung seines Wertes:

1. Gehalt an Leichtöl;
2. - - Mittelöl;
3. - - Kreosotöl;
4. - - Rohnaphthalin;
5. - - Anthracenöl (Grünöl);
6. - - Rohanthracen;
7. Ausbeute an Pech.

Es soll indessen gleich hier bemerkt werden, daß die Mengen der wonnenen beiden ersten Fraktionen zu gering sind, um eine eingehen- ‹re weitere Untersuchung zu ermöglichen. Man wird sich auf die ‹stillationsprobe sowie die Bestimmung ihres Gehalts an Phenolen und cht nitrierbaren Kohlenwasserstoffen zur Beurteilung ihres Verarbei- ngswertes beschränken und dabei Vergleichsproben aus dem Großbe- ‹eb heranziehen müssen.

Kraemer und Spilker destillieren 5 kg Teer in einer 8 kg ‹ssenden, gußeisernen Blase, wenn möglich im Vakuum, und nehmen e Fraktionen wie im großen ab. Jayne (J. Amer. Ch. Soc. **25**, 814) schreibt eine kupferne Blase von 1—2 l Inhalt. Über die Wasser- stimmung in Rohteer vergl. E. Senger (Journ. Gasbel. **45**, S. 481).

B. Betriebskontrolle.

Die erste Destillation des Steinkohlenteers erfordert keinerlei che- sche Arbeit für die Betriebskontrolle, sondern diese erfolgt lediglich f Grund physikalischer Merkmale oder, wo dies eingeführt ist, nach

den Angaben des Thermometers. Man vergleiche hierüber Lunge-Köhler, Industrie des Steinkohlenteers etc., IV. Aufl., S. 337 u. f. Diese beginnt erst bei der

a) Chemischen Reinigung der Destillate,

welche in einer aufeinander folgenden Behandlung mit Schwefelsäure und Natronlauge besteht.

Die Menge von Schwefelsäure richtet sich nach ihrer Grädigkeit, sowie der Natur des Destillats. Man wird im allgemeinen 5 bis 10 Proz. 66-grädige Säure nehmen können und erfährt, ob man die genügende Menge verwendet hat, wenn man eine Probe des gesäuerten Rohdestillats mit Natronlauge wäscht und im Kolben destilliert. Das Destillat der ersten Anteile, wie es etwa 50-proz. Benzol entspricht, darf, nach dem Trocknen mit dem gleichen Volumen 66° Schwefelsäure geschüttelt, diese kaum färben. J. K. Smith (Chem.-Ztg. 1899, S. 224) hat ein hierzu geeignetes kolorimetrisches Verfahren angegeben, bei welchem gefärbte, anorganische Lösungen das Vergleichsmaterial bilden, auf das verwiesen werden muß.

Die Menge der erforderlichen Natronlauge ist abhängig von dem Gehalt des Öls an Phenolen. Da Phenolnatronlösung für sich imstande ist, gewisse Mengen von Phenolen aufzulösen, so erfordert das Öl nicht die theoretische Menge an Lauge zur Extraktion des gesamten Phenols. Durch eine ganz rohe, maßanalytische Methode bestimmt man die Menge der Natronlauge, wie folgt: In einen auf halbe Kubikzentimenter graduierten Zylinder von 200 ccm Inhalt gibt man 100 ccm Rohöl und eine zur Lösung der vorhandenen Phenole erfahrungsgemäß unzulängliche Menge der im Betrieb verwendeten Lauge, schüttelt gut durch und läßt absitzen. Man wiederholt dieses Verfahren', bis das auf der Lauge schwimmende Öl in zwei aufeinander folgenden Operationen sein Volumen nicht mehr ändert, und ist dann gewiß, bereits das vorletzte Mal die genügende Menge Lauge zugesetzt zu haben.

Die Reinigung des Rohnaphthalins erfolgt in geschmolzenem Zustand nach ähnlichen Prinzipien.

Für die Untersuchung der Abfallschwefelsäure hat Heusler (Berl. Ber. 1895, S. 498) ein Verfahren angegeben, auf welches verwiesen werden soll.

b) Untersuchung der Zwischenprodukte.

Diese ist verschieden je nach der Art und Weise der Verarbeitung in den einzelnen Fabriken. Nach Kraemer und Spilker verfährt man folgendermaßen:

1. Vorlauf und Leichtöl. Die Betriebskontrolle erstreckt sich auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts und des Siedepunkts des rohen Öls, des spezifischen Gewichts der bis 120° und 160° übergehenden Rohbenzolfraktion, des Gehalts an Phenolen, Basen und Naphthalin.

Das spezifische Gewicht wird in der Regel mit der Senkspindel oder der Mohrschen Wage bestimmt; es ist abhängig vom Siedepunkt und beträgt bei normalen, d. h. bis 200° zu 90 Proz. siedenden Leichtölen um 0,930. Werte über 0,950 und unter 0,900 bei obigem Siedepunkt deuten auf abnorme Beschaffenheit bezw. Vermischung mit anderen Ölen, z. B. den Destillaten des Ölgasteers und in besonderen Fällen auch auf solche der Braunkohlen- und Erdölindustrie.

Zur Bestimmung des Siedepunkts, d. h. derjenigen Temperaturgrenzen, innerhalb welcher die einzelnen Fraktionen überzugehen haben, werden auch heute noch in England vielfach gläserne Retorten verwendet; in Deutschland sind ziemlich allgemein Kolben aus Kupfer, seltener aus Glas gebräuchlich, welche etwa 150 ccm Inhalt haben und durch einen Aufsatz mit Thermometer mit einem Liebigschen Kühler verbunden werden. Es kommen 100 ccm des zu untersuchenden Öls zur Verwendung und als Vorlagen dienen graduierte Reagenszylinder auf einem Drehgestell, so daß die Fraktionen ohne Unterbrechung von 10 zu 10° aufgefangen werden können. Man destilliert, bis wenigstens 95 Proz. der Füllung übergegangen sind, damit das Destillat gleich zu weiterer Untersuchung dienen kann. Bis 120° werden die Fraktionen vereinigt auf ihr spez. Gewicht geprüft, welches bei gutem Leichtöl 0,880 bis 0,885 betragen sollte. Ein geringeres spez. Gewicht läßt auf Paraffine schließen. Die Fraktionen über 180° müssen schon bei gewöhnlicher Temperatur Naphthalin ausscheiden, dessen Menge nach Abpressen zwischen Filtrierpapier oder Absaugen auf Biskuitscheiben festgestellt werden kann.

Zur Bestimmung der sauren Öle (Phenole) und Basen (Pyridine) werden die sämtlichen Fraktionen vereinigt, unter Nachspülen der graduierten Gläschen mit Xylol in einem graduierten Mischzylinder mit 100 ccm Natronlauge (spez. Gewicht 1,100) geschüttelt und das Volum der Natronlauge abgelesen, nachdem die Schichten sich getrennt haben. Je 1 ccm Zunahme wird mit 1 Proz. als saure Öle in Rechnung gestellt. Zur genaueren Bestimmung wird die Natronlauge sorgfältig vom Öl abgezogen, auf dem Wasserbad eingedampft, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt, und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz ausgesalzen. Das Volum der ausgeschiedenen Phenole wird gemessen und gleichfalls für jeden

ccm mit 1 Proz. in Rechnung gestellt; als Schlußergebnis wird das Mittel aus beiden Bestimmungen angenommen.

Die Menge der Basen findet man, wenn man das mit Natronlauge extrahierte Öl mit 30 ccm 20-proz. Schwefelsäure schüttelt, absitzen läßt und die Volumzunahme der Schwefelsäure ermittelt. Durch Abdampfen, wie bei der Phenolbestimmung, und vorsichtiges Fällen mit Natronlauge von 1,4 spez. Gewicht in großem Überschuß kann wie dort eine Kontrollbestimmung ausgeführt werden. Um die Menge der im Basengemisch vorhandenen, zur Denaturierung von Alkohol brauchbaren Pyridinbasen zu erfahren, werden die wie oben ausgefällten Basen mitsamt der Natronlauge abdestilliert, bis das Destillat keinen Pyridingeschmack mehr zeigt; das etwa 50 ccm betragende Destillat wird mit absolutem Alkohol auf 200 ccm gebracht und 10 ccm der Mischung mit 50 ccm absolutem Alkohol und etwa 2 ccm einer gesättigten, wäßrigen Kadmiumchloridlösung versetzt. Nach 24-stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen, weißen Krystalle des Doppelsalzes auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen: 100 Tl. desselben entsprechen 46 Tl. Pyridinbasen.

In englischen Fabriken erfolgt die Untersuchung des Vorlaufs und Leichtöls auf ihr Ausbringen an wertvollen Bestandteilen (Benzol, Toluol, Xylol, Solvent Naphtha, Phenole) in der Regel nach dem Verfahren von G. E. Davis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 645), das im wesentlichen mit einem bereits viel früher von Lunge[1]) angegebenen Verfahren übereinstimmt. Danach werden 200 ccm des Öls (Rohnaphtha) in einem birnförmigen Scheidetrichter von 300 ccm Inhalt mit 20 ccm Schwefelsäure von 66° Bé. fünf Minuten lang tüchtig geschüttelt und absitzen gelassen. Die teerartig gewordene Schwefelsäure wird sorgfältig von dem darüber stehenden, dunkel gefärbten Öl abgezogen und letzteres zweimal mit je 30 ccm Wasser im Scheidetrichter gewaschen und das Waschwasser jedesmal sorgfältig abgezogen. Man wiederholt die gleiche Operation noch ein drittes Mal, diesmal aber mit 30 ccm Natronlauge von 1,060 spez. Gewicht und zuletzt abermals mit 30 ccm Wasser. Das Volumen des übrigbleibenden Öls wird in einem graduierten Zylinder gemessen. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen Volumen und dem nach der Reinigung verbleibenden gibt den Reinigungsverlust.

Nun folgt die Destillation im Rundkolben von 200 ccm Inhalt mit Le Bel-Henningerschem[2]) oder Hempelschem Aufsatz (Zsch. analyt. Chemie 20, Heft 4). Man füllt in den Kolben soviel Kubik-

---

[1]) Die Destillation des Steinkohlenteers, Braunschweig 1882, S. 234.

[2]) Wurtz, Dict. de chim. Suppl. 5, S. 664.

…einigten Öls, als man Prozente bei der Reinigung …inen Liebigschen Kühler an und erhitzt auf dem …o, daß alle 2 Sekunden ein Tropfen übergeht. … in einem graduierten Zylinder bis 120° auf … Vorlage, worauf man das bis 170° Über- …m Wechsel der Vorlage entfernt man die … vollkommen abtropfen. Das Destillat bis …m Gemisch von Benzol und Toluol, …vent Naphtha anzusehen und gibt … Proz. zwischen 125 und 160°; der … beim Erkalten meistens erstarrt,

…usbringens aus der Fraktion I …estellt.

…-proz. Benzol.

				Proz. Destillat bei 120°
				90
				92
				92
				92
			…o	92
			60	93
			65	93
		…0	67	94
		88	69	94
		88	70	94
	50	87	71	94
	45	87	73	94
	40	86	76	95
65	35	86	78	95
70	30	86	79	96
75	25	85	84	96
80	20	85	84	97
85	15	84	86	97
90	10	84	88	Trocken
95	5	84	89	-
100	0	84	90	-

B. Mischungen von 50-proz. Benzol und käuflichem Toluol.

Mischung von 50-proz. Benzol	Mischung von Toluol	Erster Tropfen	bei 100°	bei 105°	bei 110°	bei 120°
100	0	92°	50	68	80	91
95	5	93	45	64	76	91
90	10	94	33	60	78	90
85	15	94	30	58	78	90
80	20	95	28	57	72	90
75	25	95	26	55	71	90
70	30	96	22	48	67	90
65	35	96	19	47	65	90
60	40	96	15	46	65	90
55	45	97	12	44	65	90
50	50	98	8	42	64	90
45	55	98	4	34	57	90
40	60	99	0	26	56	90
35	65	100	0	25	55	90
30	70	100	0	23	58	90
25	75	100	0	21	53	90
20	80	100	0	16	48	90
15	85	101	0	14	46	90
10	90	102	0	13	45	90
5	95	106	0	10	44	90
0	100	108	0	0	39	90

C. Mischungen von 90-proz. Benzol mit käuflichem Toluol.

Mischung von 90-proz. Benzol	Mischung von Toluol	Erster Tropfen	bei 100°	bei 105°	bei 110°	bei 120°
0	100	103°	0	7	50	94
5	95	102	0	21	59	94
10	90	101	0	30	66	94
15	85	100	0	38	68	95
20	80	97	9	43	73	95
25	75	95	16	53	76	95
30	70	95	23	59	78	96
35	65	94	33	60	80	96
40	60	93	43	66	82	96
45	55	92	46	71	85	97
50	50	91	52	72	86	97
55	45	91	58	76	86	97
60	40	91	60	78	88	97
65	35	90	65	81	89	97
70	30	89	71	83	91	97
75	25	88	75	85	91	98
80	20	87	77	87	92	98
85	15	86	83	89	93	98
90	10	85	85	91	94	Trocken
95	5	84	88	93	95	-
100	0	84	90	94	96	-

Beispiel: Ein Muster Rohnaphtha ergab nach Davis' Methode:

Reinigungsverlust 18,5 Proz.

Destillat bis 120° (Benzole) 45 Proz.

Rektifikation desselben $\frac{100^0}{71}$ $\frac{120^0}{94}$ (d. h. 50 Proz. an 90-proz. und 50 Proz. an 50-proz. Benzol laut Tabelle A).

Destillat bis 170° 10 Proz.

Rektifikation desselben $\frac{126^0}{0}$ $\frac{160^0}{92}$.

Dagegen ergab die Verarbeitung im Betrieb:

90-proz. Benzol 23 Proz. }
50 - - 24 - } 47 Proz.

(d. i. je ca. 50 Proz.).

Solvent Naphtha 10,4 Proz.

Rektifikation derselben $\frac{130^0}{1}$ $\frac{160^0}{94}$.

Reinigungsverlust 20 Proz.

2. Mittelöl. Die Untersuchung des Mittelöls erstreckt sich auf die Bestimmung des Siedepunkts und des spezifischen Gewichts des rohen Öles, des Naphthalingehalts, des Siedepunkts und spez. Gewichts vom auskrystallisierten Öl, des Siedepunkts vom Naphthalin, sowie des Gehalts an Phenolen und Basen im naphthalinfreien Öl, welche, genau wie unter Leichtöl angegeben, ausgeführt werden.

Zur Bestimmung des Naphthalingehalts läßt man 0,5 bis 2 kg des zuvor verflüssigten und gleichmäßig gemischten Mittelöles unter häufigerem Umrühren 24 Stunden zur Krystallisation stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgenutscht oder abgesaugt, auf einer Spindelpresse zwischen Leinwand oder Filtrierpapier so lange abgepreßt, bis sie sich nicht mehr ölig anfühlen, und gewogen.

Der Siedepunkt des Naphthalins wird bestimmt, indem man 100 g des abgepreßten Naphthalins in die Kupferblase bringt und das Destillat von Grad zu Grad in besonderen Porzellanschalen auffängt, in denen es gewogen wird.

Der Gehalt an Phenolen und Basen wird bestimmt, wie unter Leichtöl angegeben (S. 735). Die Untersuchung der Phenole erfolgt, wie unter Karbolöl a. f. S. angegeben.

Ein gutes Mittelöl soll folgende Eigenschaften haben:

Spezifisches Gewicht bei 15° nicht unter 1,0; Siedepunkt: bis 260° C. wenigstens 90 Proz.; Naphthalingehalt nicht unter 30 Proz. und Siedepunkt des Naphthalins zwischen 210 und 220°. Der Siedepunkt des naphthalinfreien Öls soll im Mittel bis 250° gehen; sein spez. Gewicht beträgt 0,99 bis 1,01, sein Gehalt an Basen 5 Proz., an Phenolen 25 bis 35 Proz.

Der Siedepunkt der Phenole beginne nach dem Austreiben des Wassers bei 180° und erstrecke sich bis etwa 210°; bei 190° sollen mindestens 25 Proz. derselben überdestilliert sein.

3. Karbolöl. Das Karbolöl ist die erste Fraktion des Mittelöls; es siedet zwischen 160 bis 250° und enthält etwa 30 Proz. Phenole. Seine Untersuchung erfolgt, wie unter Leichtöl angegeben.

Zur Untersuchung der Phenole muß man wenigstens 500 ccm des Karbolöls mit Natronlauge von 1,1 spez. Gewicht extrahieren und die alkalische Lösung im Dampfstrom auf dem Sandbad ausblasen, bis das Destillat klar und annähernd geruchlos ist. Man fällt die Phenole durch Zusatz von Salzsäure und gesättigter Kochsalzlösung, wäscht einmal mit Wasser und trennt sorgfältig von demselben. Im Rohphenol, auch wenn dasselbe als Handelsprodukt vorliegt, hat man den Wassergehalt, den Erstarrungspunkt und die Klarlöslichkeit festzustellen. Alle drei Bestimmungen erfolgen in einer Operation nach der englischen Methode, die von Lowe[1]) stammt, und werden in deutschen Fabriken folgendermaßen ausgeführt:

In einen gewöhnlichen Fraktionierkolben von 150 ccm Fassungsraum, dessen Ablaufrohr durch ein Kühlrohr von 50 cm Länge und 10 mm lichter Weite mittels eines durchbohrten Korkstopfens verlängert ist, füllt man 100 ccm des Rohphenols, steckt ein Thermometer auf, das zwar nicht notwendig ist, aber die Beaufsichtigung der Destillation erleichtert, und treibt durch Erhitzen zunächst das Wasser aus. Dies wird in einem, auf einzelne ccm graduierten Zylinderrohre von 25 ccm Inhalt aufgefangen, und man betrachtet das Wasser als ausgetrieben, wenn in diesem Zylinder unter dem Wasser 10 ccm Öl (Karbolsäure) stehen. Erfahrungsgemäß kann man dieses Öl als eine Mischung von Wasser und Karbolsäure mit einem Gehalt von 50 Proz. an letzterer ansehen. Schwimmt das Öl dagegen auf dem Wasser, so ist es leichtes Teeröl und ein Beweis für die ungenügende Scheidung der Phenolnatronlauge bei der Reinigung des Vorlaufs- oder Leichtöls. Unter Vermeidung von Verlusten durch ungenügendes Abkühlen kann das Austreiben des Wassers ziemlich rasch geschehen, wenn man das wässerige Destillat anfänglich in einem Zweiliterkolben auffängt, in dessen Bauch das Kühlrohr hineinragt, bis die Temperatur von 100 auf 150° gestiegen ist. Da es für die Erzielung genauer Resultate wesentlich ist, daß das folgende Destillat absolut frei von Feuchtigkeit ist, welche den Erstarrungspunkt der Karbolsäure bedeutend herabdrückt, so muß man während der Destillation in den Kolben das Kühlrohr in seiner ganzen Länge, namentlich aber an seiner oberen Seite und an der Stelle, wo

[1]) Vergl. Lunge-Köhler, Ind. des Steinkohlenteers, IV. Aufl., S. 550 u. f.

es vermittelst des Korkstopfens mit dem Auslaufrohr des Fraktionierkölbchens verbunden ist und wo sich gern Wassertröpfchen festsetzen, mit einer besonderen Flamme erwärmen, bis diese verschwunden sind. In gleicher Weise muß auch der Hals des Kölbchens zwischen Auslaufrohr und Kork des Thermometers zur Entfernung von angelagerten Wassertropfen erwärmt werden. Man kann dies, ohne Verlust befürchten zu müssen, tun, da die große Oberfläche des vorgelegten Zweiliterkolbens das Wasser rasch und vollständig kondensiert.

Man unterbricht darauf die Destillation, gibt den Inhalt der Vorlage in den erwähnten Zylinder von 25 ccm Kapazität, in welchem der Stand des überdestillierten Öles nunmehr 7—8 ccm betragen wird, und destilliert weiter, bis genau 10 ccm Öl übergegangen sind. Dann wechselt man die Vorlage und legt einen gleichfalls in ccm eingeteilten Zylinder von 100 ccm vor. Die Destillation muß jetzt so langsam geführt werden, daß das Destillat kalt in die Vorlage tropft, in welcher 62,5 ccm aufgefangen werden. Der im Kolben verbleibende Rückstand ist für die Fabrikation von Karbolsäure und Kresolen wertlos.

Die gewonnenen 62,5 ccm benutzt man zur Bestimmung des Erstarrungspunktes, die man wie folgt ausführt. Man setzt den Zylinder in ein Gefäß und kühlt ihn, am besten unter Zuhilfenahme von Eis, bis unter die mutmaßliche Erstarrungstemperatur ab. Dann führt man an einem in $^1/_{10}$ Grade eingeteilten korrigierten Thermometer (Skala von $+10$ bis $+40^0$ etwa 15 cm über dem Quecksilbergefäß beginnend) ein Kryställchen Phenol ein und rührt um, wobei die Krystallbildung nach kurzer Zeit eintritt. Während das Ganze erstarrt, steigt die Temperatur und man betrachtet den höchst erreichten Punkt als den Erstarrungspunkt, bei dem das Thermometer mindestens 1 Minute stehen bleibt. Bei gutem Rohphenol sollte dieser Punkt zwischen 15,5 und 24^0 liegen.

Zum Vergleich dienen Gemische von verschiedenem Gehalt an reiner, krystallisierter Karbolsäure und Kresol (am besten Teerkresol, das Gemisch der drei Isomeren), deren Erstarrungspunkt man vorher festgestellt hat. Gemische von Phenol mit reinen Kresolen (Ortho-, Para- oder Metakresol), wie Lunge und Zschokke (Chem. Ind. 1885, S. 6) solche auf ihren Schmelzpunkt untersucht haben, sind hier, wie auch ersterer (Ind. des Steinkohlenteers, III. Aufl., S. 340) hervorhebt, nicht maßgebend, da die Kresylsäure des Steinkohlenteers alle drei Isomeren enthält. Eine Schmelzpunkttabelle von allgemeiner Gültigkeit läßt sich nicht aufstellen, da die Mischungsverhältnisse der Kresole an verschiedenen Orten nicht die gleichen sind.

Ein anderes, in einer englischen Fabrik übliches Verfahren wird in der Chem.-Ztg. 1884, S. 1338 beschrieben, scheint aber sonst nirgends geübt zu werden.

Bei der Untersuchuug des **Rohnaphthalins** mit Rücksicht auf die zu erwartende Ausbeute an reinem Produkt handelt es sich um die Bestimmung der flüssigen und höher molekularen festen Bestandteile, welche sich namentlich in dem aus Schweröl stammenden vorfinden, während das aus leichten Ölen gewonnene Produkt davon fast völlig frei ist. Man zieht ein Durchschnittsmuster von mehreren Kilogrammen der zu verarbeitenden Ware, schmilzt dasselbe auf dem Wasserbade und mischt gut durch. Etwa 15—20 g der geschmolzenen Masse gießt man in eine Reibschale und pulverisiert nach dem Erkalten. Vom Pulver wägt man sich ungefähr 10 g auf Filtrierpapier, faltet sorgfältig zusammen und schlägt das Ganze noch in ein Stück Leinwand ein. Man preßt den Einschlag langsam unter einer kleinen hydraulischen Presse auf einen Druck von 200 Atm., bis dieser längere Zeit konstant bleibt, und wiederholt dies nach sorgfältigem Zerkleinern des Preßkuchens und Einschlagen in neues Filtrierpapier noch ein zweites Mal. Den Gewichtsverlust erfährt man durch Wägen des quantitativ vom Filtrierpapier gelösten Kuchens. Ein gutes Rohnaphthalin sollte hierbei nicht über 10—12 Proz. verlieren.

Den Gehalt an höheren Kohlenwasserstoffen erfährt man durch Destillation einer größeren, vorher gepreßten Probe (etwa 100—200 g) aus der Kupferblase oder der Retorte ohne Kühler, wobei man, um Verstopfungen zu vermeiden, den Hals der Retorte warm halten muß. Man fängt von Grad zu Grad von 210—220° auf, wie oben bei Mittelöl angegeben.

Bei der weiteren Verarbeitung des **chemisch gereinigten Rohnaphthalins** (durch Destillation oder Sublimation) hat die Betriebskontrolle darüber zu befinden, in welchem Augenblick die Arbeit zu unterbrechen ist, d. h. wann ein nicht mehr einwandfreies Produkt übergeht. Eine zuverlässige und rasch auszuführende Probe besteht im Übergießen einer geringen Menge desselben mit konzentrierter, farbloser Schwefelsäure, wobei keine Gelbfärbung der Säure eintreten und sich diese auch beim Erhitzen unter Lösung des Naphthalins höchstens schwach braungelb färben sollte.

4. Schweröl und Anthracenöl. Die in Frage kommenden Methoden sind die gleichen wie die der Handelsanalyse dieser Produkte und werden später beschrieben.

5. Das Steinkohlenteerpech kommt für die verschiedenen Zwecke in drei Sorten in den Handel, welche sich durch ihre verschiedenen Erweichungs- und Schmelzpunkte unterscheiden:

als **Hartpech**, welches bei etwa 80—90° erweicht und bei 120° schmilzt,

als **mittelhartes Pech**, welches bei 60° erweicht und bei 100° schmilzt, und

als Weichpech mit einem Erweichungspunkt von ungefähr 40° und einem Schmelzpunkt von 60°. In der Regel arbeitet man in den Teerdestillerien auf Hartpech und erzeugt daraus noch in der Blase oder einer besonderen Vorlage durch Zusatz von Schweröl die beiden andere Kategorien.

Die Betriebskontrolle beschränkt sich auf die Ermittelung der genannten Erweichungs- bezw. Schmelzpunktstemperaturen. Als Vorprüfung dient die sogenannte „Kauprobe", welche darin besteht, daß man ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Pechs zwischen die Zähne nimmt und, wenn es die Temperatur der Umgebung angenommen hat, zu kauen versucht. Weichpech läßt sich dabei mit Leichtigkeit breit drücken, mittelhartes Pech erhält zwar Eindrücke von den Zähnen, läßt sich aber nur schwer kneten, während Hartpech zwischen den Zähnen knirscht und zu Pulver zerfällt.

In den meisten Fällen dürfte diese Probe ausreichend sein und sie gibt bei einiger Übung ziemlich zuverlässige Resultate. Zuverlässiger ist die Probe bei Anwendung des Thermometers, und sie wird in verschiedenen Fabriken auf verschiedene Weise ausgeführt. In deutschen und englischen Fabriken schlägt man sich plattenförmige Stückchen von 4—5 mm Dicke und beliebiger Breite aus der zu untersuchenden Probe, hängt dieselben an einem Draht oder Faden in ein Becherglas mit Wasser in gleicher Höhe mit dem Quecksilbergefäß des Thermometers und erhitzt vorsichtig mit kleiner Flamme, so daß die Temperatur des Wassers in einer Minute nur um wenige Grade (2—3°) steigt. Von Zeit zu Zeit zieht man die Probe heraus und prüft sie zwischen den Fingern, wobei man sich die Temperaturen für folgende Zustände bemerkt:

Erweichungspunkt, wenn sich das Pech, ohne zu brechen, um seine Achse drehen läßt;

Starke Erweichung, wenn es sich ohne merklichen Druck beliebig formen läßt;

Schmelzpunkt, wenn es vom Faden abtropft.

Ein Apparat, wie er in fanzösischen Fabriken zur Ausführung dieser Bestimmungen in Anwendung ist, findet sich beschrieben in Lunge-Köhlers Industrie des Steinkohlenteers, 6. Kapitel, S. 432. Weitere Verfahren geben F. Muck (Zsch. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1889, Bd. 37; Zsch. analyt. Chemie 1890, S. 103), E. Schenk zu Schweinsberg (Zsch. ang. Chemie 1890, S. 704), I. Klimont (ebendas. 1900, S. 761) und I. Kovács (Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, S. 1077).

Nach G. Kraemer und C. Sarnow (Chem. Ind. 1903, S. 55) sind die meisten dieser Methoden zur Bestimmung des Schmelz- bezw. Erweichungspunktes unzuverlässig, weil sie eben zu sehr von der Person des Untersuchers abhängig sind, so daß Unterschiede von 5—10° nichts

Seltenes sind. Ähnlich verhält es sich auch mit der Benutzung des Englerschen Viskosimeters, welche im amtlichen Warenverzeichnis für Petroleumrückstände vorgeschrieben ist, wobei die Genauigkeit durch die meist große Adhäsion der Substanz an den Wandungen der Ausflußöffnung beeinträchtigt wird. Besser sind schon die Methoden, welche darauf beruhen, daß man den Zeitpunkt des Einsinkens eines schweren Körpers in das beim Erwärmen zum Schmelzen kommende Produkt beobachtet.

Zuverlässige Resultate werden erzielt, wenn man sich des von den Genannten ausgearbeiteten Verfahrens bedient, welches in den Fabriken

Fig. 141.

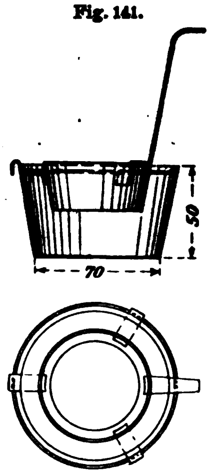
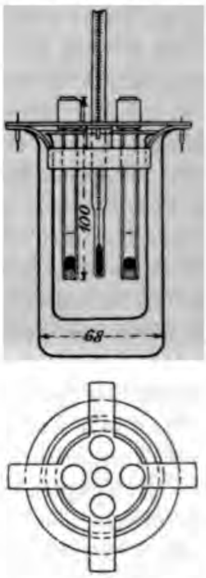


Fig. 142.



der Aktiengesellschaft für Teer- und Erdölindustrie allgemein eingeführt ist und sich seit längerer Zeit bei einer sehr großen Anzahl von Bestimmungen durchaus bewährt hat. Man schmilzt etwa 25 g des zu untersuchenden Pechs oder Asphalts in einem kleinen Blechgefäß mit ebenem Boden in einem Ölbade von ähnlicher Form (Fig. 141) bei etwa 150°; die Höhe der geschmolzenen Pechschicht soll etwa 10 mm betragen. In diese taucht man das eine Ende eines etwa 10 cm langen, an beiden Enden offenen Glasröhrchens von 6—7 mm lichter Weite, schließt beim Herausnehmen des Röhrchens die obere Öffnung mit dem Finger und läßt das mit Pech gefüllte Ende durch Drehen an der Luft in wagerechter Lage erkalten. Sobald das Pech nicht mehr fließt, nimmt man das an der äußeren Wand des Röhrchens haftende leicht mit dem Finger fort. Die

Höhe der Pechschicht im Rohr wird jetzt in der Regel etwa 5 mm betragen. Auf dieses gibt man 5 g Quecksilber, welches sich für diesen Zweck am bequemsten in einem unten geschlossenen, mit Teilstrich versehenen Röhrchen abmessen läßt, und hängt das so beschickte Röhrchen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, welches wieder in ein zweites, mit Wasser gefülltes Becherglas hineingehängt ist. In das innere Becherglas läßt man ein Thermometer so eintauchen, daß das Quecksilbergefäß desselben in gleicher Höhe mit der Pechschicht im Röhrchen steht, und erhitzt nun mit mäßiger Flamme. Die Temperatur, bei welcher das Quecksilber die Pechschicht durchbricht, notiert man als Schmelz- bezw. Erweichungspunkt des Pechs oder Asphalts.

Der nach Fig. 142 ausgerüstete Apparat gestattet natürlich nicht nur ein, sondern mehrere mit Pech oder Asphalt beschickte Röhrchen gleichzeitig zu beobachten, so daß man mehrere Schmelzpunkte mit einem Male nehmen kann. Für Asphalte, deren Schmelzpunkt höher als 90° liegt, empfiehlt es sich, das äußere Becherglas mit weißem Paraffin oder Paraffinöl zu füllen, das innere mit gesättigter Kochsalz- oder Chlormagnesiumlösung.

Die gefundenen Schmelzpunkte weichen von den nach der bisher üblichen Methode um einige Grade ab, d. h. sie sind um so viel niedriger. Sie werden in etwas beeinflußt durch die Weite des Röhrchens, die Dicke der Pechschicht in demselben und die Höhe der Quecksilbersäule. Nimmt man immer gleiche Mengen (5 g) Quecksilber, so wird die etwa größere Weite des Röhrchens durch die geringere Höhe der Quecksilberschicht kompensiert. Der Einfluß der Dicke der Pechschicht ist, wie sich gezeigt hat, innerhalb gewisser Grenzen nicht merkbar. Eine 5, 6 und 7 mm dicke Pechschicht gab 61,5, 60,5 und 61,5° Erweichungspunkt.

Wie zuverlässig das Verfahren arbeitet, ergeben folgende Einzelbestimmungen an verschiedenen Orten:

Herkunft	Weichpech °C.	Mittelw. Pech °C.	Hartpech °C.
Grabow i. M.	51,0	68,5	80,0
-	51,5	68,5	80,0
-	51,5	68,2	80,8
-	51,3	69,0	80,5
Niederau i. S.	—	—	83,0
-	—	—	84,0
Pasing	—	—	83,5
-	—	—	84,5
Erkner	50,0	61,5	87,0
-	50,5	60,5	86,0
-	51,0	61,5	87,0

Ein Brikettpech, das in Grabow den Erweichungspunkt 58° ergab, zeigte in Berlin den gleichen von 58°.

6. Bei der Herstellung von *präpariertem* (wiederbelebtem) Teer, *Dachlack*, kommt nur die Prüfung auf Konsistenz als Betriebskontrolle in Frage. Man bestimmt dieselbe meistens durch bloßen Augenschein; genauer operiert man mit dem später zu beschreibenden Lungeschen „Teerprüfer".

C. Endprodukte.

1. Handelsbenzole.

Nicht immer werden in den Teerdestillerien die reinen Kohlenwasserstoffe, Benzol, Toluol, Ortho-, Meta- und Para-Xylol etc., hergestellt, sondern man trennt diese Kohlenwasserstoffe meistens durch eine mehr oder weniger weitgehende fraktionierte Destillation in Produkte von gewissen Siedegrenzen, welche ein Gemisch derselben bilden, das erst von der Teerfarbenindustrie in die reinen Kohlenwasserstoffe zerlegt wird. Folgendes sind Handelsprodukte mit ihren ungefähren Siedegrenzen:

Handelsmarke	Siedegrenzen	Spezif. Gewicht
90-proz. Benzol	bis 100° 90 Proz., bis 120° 100 Proz.	0,880—0,883
50 - -	- 100° 50 - - 120° 90 -	0,875—0,877
30 - -	- 100° 30 - - 120° 90 -	0,872
0 - -	- 100° 0 - - 120° 90 -	0,870—0,872
Reinbenzol	95 Proz. innerhalb 0,8°	0,883—0,885
Toluol	95 - - 0,8°	0,870—0,871
Xylol	bis 136° 0 Proz., bis 140° 90 Proz.	0,867—0,869
Solvent Naphtha I	bis 160° 90 Proz.	0,874—0,880
- - II	zwischen 140—175° 90 Proz.	0,890—0,910
Schwerbenzol	bis 190° 90 Proz.	0,920—0,945

Die Zusammensetzung der Handelsbenzole ist nach F. Frank (Chem. Ind. 1901, S. 239) im großen und ganzen:

	90-proz. Benzol Proz.	50-proz. Benzol Proz.	0-proz. Benzol Proz.	Solvent Naphtha — 160° Proz.	Solvent Naphtha — 175° Proz.	Schwerbenzol Proz.
Benzol . . .	84	43	15	—	—	—
Toluol . . .	13	46	75	5	—	—
Xylol . . .	3	11	10	70	35	5
Cumol . . .	—	—	—	25	60	80
Neutrales Naphthalinöl	—	—	—	—	5	15

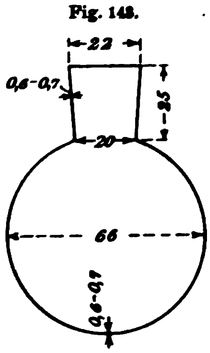
Nicht berücksichtigt sind bei dieser Zusammenstellung Cumaron und Inden, von welch letzterem im Schwerbenzol bis 40 Proz. und auch in der bis 175° siedenden, wenig gewaschenen Naphtha noch etwa 6 Proz. enthalten sind, sowie der Gehalt der Benzole an Paraffinen, Schwefelkohlenstoff, Thiophen etc. Als Durchschnitt langjähriger Beobachtungen geben Kraemer und Spilker (Muspratt, IV. Aufl., 8, S. 33 u. ff.) die Zusammensetzung der in der Farbentechnik verwendeten Handelsbenzole wie folgt an:

	90-proz. Benzol Proz.	50-proz. Benzol Proz.	0-proz. Benzol Proz.	Bemerkungen
Wasser	0,060	—	—	Der Wassergehalt des 90-proz. Benzols zeigt sich in der Regel nur im Sommer und kurze Zeit nach seiner Darstellung.
Paraffine	0,100	0,25	0 50	
Schwefelkohlenstoff .	0,686	0,39	—	
Bromaddierende Körper	1,202	1,23	0,82	
davon Thiophen . .		(0,264 Proz.)		
Benzol	80,922	45,37	13,54	
Toluol	14,850	40,32	73,42	
Xylol	2,180	12,44	11,69	

Die heute übliche Methode zur Bestimmung der Siedegrenzen der Handelsbenzole ist das Resultat einer Anregung von Lunge (Chem. Ind. 1884, S. 50) zur Erzielung gleichmäßiger Analysenmethoden und basiert auf dem von Bannow 1886 vorgeschlagenen Apparat unter Benutzung der Resultate der Arbeit von Lenders (Chem. Ind. 1889, S. 169) über den Einfluß des Barometerstands auf die Siedepunkte der Benzolkohlenwasserstoffe, einschließlich des Xylols. Fig. 143 u. 144 zeigen den Apparat zur Ausführung der Destillation, wie er von Kraemer und Spilker (Muspratt, IV. Aufl., 8, S. 35) beschrieben wird. Als Siedegefäß dient eine, aus 0,6 bis 0,7 mm starkem Kupferblech getriebene Blase (Fig. 143) von kugelförmiger, am Boden schwach abgeflachter Gestalt mit einem 25 mm langen, oben 22, unten 20 mm weiten Stutzen zur Aufnahme des Siederohrs. Letzteres ist aus Glas hergestellt und besitzt bei 14 mm Weite eine gesamte Länge von 150 mm. In der Mitte ist es zu einer 30 mm weiten Kugel aufgeblasen, über welcher in einer Entfernung von 10 mm das 8 mm weite Ansatzrohr nahezu rechtwinklig angeschmolzen ist. Siederohr und Blase werden durch einen guten Korkstopfen miteinander verbunden. Zum Erhitzen der Blase dient ein einfacher, vollkommen mit blauer Flamme brennender Bunsenbrenner von etwa 7 mm Rohrweite oder eine dementsprechende Benzin- oder Spirituslampe. Der Brenner befindet sich in einem mit einer kleinen Türe versehenen Blechmantel, welcher je 10 mm über dem unteren und

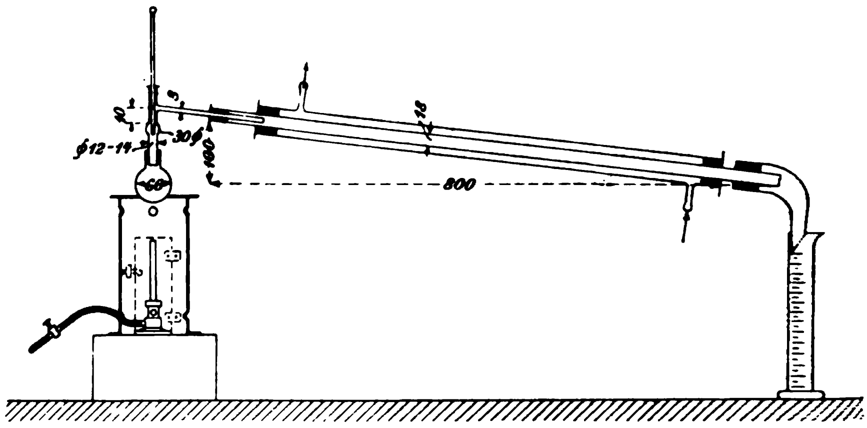
unter dem oberen Rand 4 runde Löcher zur Zirkulation der Verbrennungsluft besitzt (s. Fig. 144). Dieser kleine Ofen wird oben mit einer Asbestplatte bedeckt, in deren Mitte sich eine runde Öffnung von 50 mm Weite befindet, in welche die kupferne Blase eingesetzt wird. Das Kühlrohr des gläsernen Liebigschen Kühlers besitzt eine Länge von 800 mm bei 18 mm Weite und ist so geneigt, daß der Ausfluß 100 mm tiefer liegt als der Eingang. Das aus dünnem Glas gefertigte, für Reinbenzole in $^1/_{10}$, für Handelsprodukte in $^1/_5$ Grad eingeteilte Thermometer soll etwa den halben Durchmesser des Siederohrs besitzen und muß so angebracht sein, daß sich das Quecksilbergefäß gerade in der Mitte der Kugel des Siederohrs befindet; es ist von Zeit zu Zeit an einem reichsamtlich geprüften Normalthermometer zu vergleichen. Aus dem Kühler wird das Destillat vermittelst eines gekrümmten Vorstoßes in einen Maßzylinder von 100 ccm ohne Hals eingeführt und an dessen Wandung herablaufen gelassen.

Fig. 143.



Die Füllung der Blase beträgt 100 ccm und die Destillation wird so geführt, daß in der Minute 5 ccm (d. h. in der Sekunde 2 Tropfen)

Fig. 144.



übergehen, und sie ist beendet, wenn 95 ccm überdestilliert sind. Um die durch den verschiedenen Barometerstand verursachte Fehlerquelle auszuschalten, kann man nach dem Vorgang von Bannow die Thermometerskale dadurch einstellen, daß man aus der gleichen Blase 100 ccm destilliertes Wasser abtreibt und als Siedepunkt des Wassers (= 100°) den Stand des Thermometers ansieht, den es zeigt, wenn 60 ccm Wasser

sich in der Vorlage befinden. Einfacher ist es aber, sich der aus den Arbeiten Lenders' ergebenden Korrektionszahlen zu bedienen, die in folgendem bestehen:

1. Bei einem Barometerstand von 720 bis 780 mm hat man, um die erhaltenen Destillationsprozente auf den normalen Barometerstand von 760 mm zu reduzieren,

bei	90-proz.	Benzol	0,033 Proz.
-	50 -	-	0,077 -

für jeden Millimeter zu- oder abzuzählen.

2. Bei einem Barometerstand von 720 bis 780 mm hat man bei der Destillation zu 100° C. für jeden Millimeter zu addieren oder davon abzuziehen:

bei	90-proz.	Benzol	0,0453° C.
-	50 -	-	0,0461° -

3. Für die reinen Produkte beträgt der Temperaturunterschied für jeden Millimeter innerhalb 720 bis 780 mm Barometerstand:

bei	Benzol	rund	0,043° C.
-	Toluol		0,047° -
-	Xylol		0,052° -

Beispiel: Von einem 90-proz. Benzol seien bei einem Barometerstand von 721,2 mm bis 100° C. 88,8 Proz. überdestilliert; somit betragen die Destillationsprozente für 760 mm Barometerstand:

$$760 - 721{,}2 = 38{,}8 \text{ mm}$$
$$38{,}8 \times 0{,}033 = 1{,}28 \text{ Proz.}$$
$$88{,}8 - 1{,}28 = 87{,}52 \text{ -}$$

bei 100° C. Oder, es solle die Destillation desselben Benzols bei 730 mm Barometerstand ausgeführt werden, so hat man nach 2:

$$760 - 730 = 30 \text{ mm}$$
$$30 \times 0{,}0453 = 1{,}359^{\circ}.$$

Bei Ausführung der Destillation hätte man also nicht bei 100°, sondern bei 100 — 1,359° = 98,641 oder rund 98,6° abzulesen, um die dem normalen Barometerstand von 760 mm entsprechende Anzahl Prozente zu finden.

Wie indessen A. Spilker gezeigt hat, geben auch die folgenden künstlichen Gemische von 90-proz. Benzol die nach der Übereinkunft verlangten Siedegrenzen:

a)	82,0	Proz.	Benzol	+ 18,0	Proz.	Toluol	
b)	92,2	-	-	+ 7,8	-	Xylol	
c)	90,0	-	-	+ 5,0	-	Toluol	+ 5,0 Proz. Xylol
d)	84,0	-	-	+ 13,0	-	-	+ 3,0 - -

Von diesen Gemischen entspricht aber nur d) in seiner Zusammensetzung dem 90-proz. Benzol, wie es in der Fabrikation direkt entfällt. Bei den großen Schwankungen im Marktwert der einzelnen Benzolkohlenwasserstoffe können hieraus Streitigkeiten zwischen Käufer und Verkäufer resultieren und es empfiehlt sich daher nach Kraemer und Spilker (Muspratt, 4. Aufl., Bd. 8, S. 33 u. ff.) noch eine zweite Siedegrenze für das 90-proz. Benzol festzulegen und die Anforderungen wie folgt zu formulieren: Bis 100° sollen bei normalem Barometerstand nicht mehr als 93 und nicht weniger als 90 Proz. und bis 110° mindestens 95 Proz. überdestillieren.

Von reinen Benzolkohlenwasserstoffen wird verlangt, daß sie innerhalb eines Grades übergehen.

Im Handel mit englischen Benzolen ist früher auch in Deutschland die in der vorigen Auflage S. 750 beschriebene Methode von Allen (Commerc. Organ. Analysis, II. Aufl., Bd. 2, S. 496) maßgebend gewesen. Sie ist, da gänzlich irrationell, in Deutschland gänzlich verlassen.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts, die manchmal zur Beurteilung der Handelsbenzole mit herangezogen wird, erfolgt auf die übliche Weise; es muß indessen hervorgehoben werden, daß das spezifische Gewicht eines Benzols kein zuverlässiges Kriterium für dessen Natur ist, da es von den verschiedenen Verunreinigungen stark beeinflußt wird. Beim Vorherrschen des spezifisch schwereren Schwefelkohlenstoffs unter den letzteren ist es höher, als wenn die leichten Grenzkohlenwasserstoffe die Mehrheit bilden, und es kann wieder annähernd normal werden, wenn die Verunreinigungen gegenseitig in solchen Mengen vertreten sind, daß diese Differenzen sich ausgleichen.

Die meisten dieser *Verunreinigungen*, besonders fette Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff und Thiophen, finden sich vermöge ihrer niedrigen Siedepunkte gerade im 90-proz. Benzol besonders angehäuft; andere, z. B. Inden, Cumaron, Äthylbenzol etc., mehr in den höhern Fraktionen. Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung dieser Verunreinigungen dienen vornehmlich die folgenden Methoden.

a) Für Schwefelkohlenstoff. Der Nachweis gelingt nach Liebermann und Seyewitz (Chem.-Ztg. 1895, S. 958; Ber. d. d. chem. Ges. 1895, Ref. S. 341) am besten mit Phenylhydrazin. 10 ccm des zu untersuchenden Benzols werden mit 4 bis 5 Tropfen Phenylhydrazin versetzt und unter öfterem Durchschütteln etwa 1 bis 1½ Stunden stehen gelassen. Bei einem Gehalt von nur 0,2 Gewichtsprozenten an Schwefelkohlenstoff erscheint der entstehende Niederschlag von phenylsulfokarbazinsaurem Phenylhydrazin $CS{<}^{S\,.\,N_2H_2\,.\,C_6H_5}_{S\,.\,N_2H_2\,.\,C_6H_5}$ noch ganz dick, die Flüssigkeit erfüllend, ist bei 0,03 Proz. noch ganz deutlich und scheint

bei 0,02 Proz. an der Grenze der Reaktion angelangt zu sein. Zweckmäßig regt man die Bildung des Niederschlags durch Hineinwerfen eines Kryställchens von Sulfokarbazid an. Empfindlicher wird die Reaktion noch, wenn man das betreffende Benzol vorher destilliert und den Vorlauf, in welchem sich der Schwefelkohlenstoff anhäuft, zur Untersuchung verwendet. E. Votoček und R. Potměšil (Chem. Ztg. 1891, Rep. **25**, [76] S. 275) benützen zum Nachweis des Schwefelkohlenstoffs die Hofmannsche Reaktion

$$CS_2 + 2\,C_6H_5\,.\,NH_2 = CS\,(NH\,.\,C_6H_5)_2 + H_2S,$$

welche speziell in alkalischer Lösung rasch verläuft. Das gebildete Alkalisulfid kann durch die Nitroprussidreaktion sicher und scharf entdeckt werden; die Reaktion ist eine der schnellsten und der Nachweis soll nicht mehr wie 15 Min. in Anspruch nehmen.

Das Verfahren von Liebermann und Seyewitz kann gleichzeitig zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs dienen, wird aber, als zu zeitraubend, in den Fabriken kaum angewendet. Das Gleiche gilt von Holland und Phillips (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 296) Rhodanammonium-Methode, sowie dem sonst sehr genauen Verfahren von Goldberg (Zsch. angew. Chemie 1899, S. 75). Dagegen wird die auf der A. W. Hofmannschen (Ber. d. d. chem. Ges. 1880, S. 1732) Xanthogenatreaktion beruhende Methode (vergl. Nickels, Chem. News **43**, S. 148, Biehringer, Dinglers Polyt. Journ. **276**, S. 78, Journ. Gasbel. 1890, S. 341, und Schmitz-Dumont, Chem.-Ztg. 1897, S. 487 u. 510) der titrimetrischen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs als wasserunlösliches Kupferxanthogenat nach Frank (Chem. Ind. 1901, S. 262) heute ganz allgemein ausgeführt und zwar nach folgender Vorschrift: 50 g des zu untersuchenden Benzols werden mit 50 g alkoholischer Kalilauge (11 g KOH in 90 g absolutem Alkohol) gut gemischt und einige Stunden bei Zimmertemperatur der Ruhe überlassen. Dann wird mit etwa 100 ccm Wasser geschüttelt, die wässerige Lösung vom Benzol getrennt, das letztere noch einige Male mit Wasser gewaschen und die Waschwässer mit der xanthogenathaltigen wässerigen Lösung vereinigt. Die gesamte Lösung oder ein aliquoter Teil derselben wird mit einer Kupfersulfatlösung titriert, die 12,475 g krystallisierten Kupfervitriol im Liter enthält und von der 1 ccm = 0,0076 g CS_2 entspricht. Man neutralisiert mit Essigsäure und läßt so lange von der Kupferlösung einfließen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf Filtrierpapier neben einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung gebracht, an der Berührungsstelle der Auslaufzentren eine rotbraune Zone von Ferrocyankupfer entstehen läßt. Der Endpunkt der Titration läßt sich auch leicht schon daran erkennen, daß der entstandene, anfangs fein verteilte Niederschlag von

Kupferxanthogenat sich zusammenzuballen beginnt. Bis zu einem Gehalt von 5 Proz. CS_2 reicht die angegebene Menge von alkoholischer Kalilauge aus, also für 90 und 50-proz. Benzol mit einem durchschnittlichen Gehalt von 0,2 bis höchstens 1,0 Proz. bezw. 0,0 bis 0,5 Proz. unter allen Umständen. Dagegen enthalten Benzolvorläufe häufig über 5 Proz. CS_2; es ist dann entweder die Menge des angewandten Vorlaufs zu reduzieren oder der anzuwendenden Kalilauge zu erhöhen. Höhere Benzole sind frei von CS_2.

Handelt es sich nur um die Bestimmung des Schwefels ohne Rücksicht auf die Form, in welcher er anwesend ist, so können dazu die in der Mineralölindustrie gebräuchlichen Methoden verwendet werden. Irwin (Journ. Soc. Chim. Jnd. 1901, S. 440) hat eine spezielle Methode für Benzol angegeben, auf die verwiesen werden muß.

b) Für Thiophene. Eine charakteristische Reaktion zum Nachweis der Thiophene in Benzolen ist die mit Isatin und Schwefelsäure hervorgebrachte, von Laubenheimer zuerst beobachtete Färbung. Dieselbe ist für Thiophen prachtvoll blau (Indophenin) für Thiotolen blau mit rötlichem Stich, für Thioxen rotviolett. Die Reaktion $C_8H_5N.O_2 + C_4H_4S = C_{12}H_7NO.S + H_2O$, wird wie folgt ausgeführt. In eine flache Porzellanschale, die vorher mit reiner Schwefelsäure ausgespült worden ist, werden auf einige Körnchen Isatin einige Kubikzentimeter reine Schwefelsäure gegossen, darüber das Benzol geschichtet und mit einem Uhrglas bedeckt stehen gelassen. Bei reinem Benzol bilden sich innerhalb einer Stunde keine blauen Ringe um das Isatin. Über die Ausführung der Reaktion vergl. auch F. W. Bauer (Ber. d. d. chem. Ges. 1904, S. 1244 u. 3128), Storch (ibid. S. 1961) und Liebermann und Peus (ibid. S. 2461). Als empfindliches Reagens auf Thiophen empfiehlt Liebermann (1887, S. 3231) Nitrososchwefelsäure oder Amylnitrit mit Schwefelsäure. Man stellt sich ein passendes Reagens her, wenn man reine englische Schwefelsäure unter Umrühren mit 8-proz. Natriumnitrit versetzt und so lange in offenem Gefäße stehen läßt, bis sie 6 bis 7 Proz. Feuchtigkeit angezogen und sich ein großer Teil des sauren Kaliumsulfats ausgeschieden hat.

Bei der Prüfung eines Benzols auf Thiophen gibt man 2 bis 3 Tropfen des Reagens in ein Probiergläschen, schichtet 1 ccm Benzol darüber und schüttelt. Die an der Wandung des Glases sich ausbreitende Säure färbt sich zunächst nur braun, dann aber bei Anwesenheit von Thiophen alsbald grün und schließlich prachtvoll blau. Bei größerem Thiophengehalt tritt die Reaktion momentan ein, bei 2 bis 3 Proz. in einigen Minuten und bei sehr geringen Mengen erst nach etwa einer Viertelstunde. Nach Schwalbe (Ber. d. d. chem. Ges. 1904, S. 324) versagt die Reaktion bei manchen neuerdings im Handel vorkommenden Kokereibenzolen;

Liebermann und Peus (loco cit.) erhielten aber auch hier die Reaktion nach etwa 3 Stunden. In solchen extremen Fällen kann man die Reaktion dadurch verbessern, daß man nach dieser Zeit das Benzol abgießt und die im Reagensglas bleibende Schwefelsäure mit ihrem mehrfachen Volum reiner, konzentrierter Schwefelsäure übergießt, wobei man meist eine schön blaue Lösung erhält.

Zur quantitativen Bestimmung des Thiophens im Handelsbenzol empfiehlt Denigès (Compt. rend. **120**, S. 628 u. 781; Ber. d. d. chem. Ges. 1895, Ref. S. 348) eine viel freie Schwefelsäure enthaltende Lösung von Merkurisulfat, welche mit Thiophen einen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, namentlich auch Wasser, unlöslichen Niederschlag von der Zusammensetzung $(Hg\,SO_4 . Hg\,O)_2 . C_4H_4S + H_2O$ gibt, aus welchem durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelwasserstoff das Thiophen in Freiheit gesetzt wird. Die Ausführung geschieht folgendermaßen: In einer 60 ccm fassenden Flasche vereinigt man 20 ccm der Quecksilberlösung (hergestellt aus 50 g Hg O, 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 1 l Wasser) mit 2 ccm Benzol, verschließt die Flasche luftdicht und erwärmt sie eine Viertelstunde im kochenden Wasserbade unter zeitweiligem Schütteln. Nach dem Erkalten filtriert man den ausgeschiedenen Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht ihn mit heißem Wasser und trocknet bei 110 bis 115°. Das Gewicht des Niederschlags mal 0,0758 ergibt die Menge des Thiophens.

Man kann auch die Quecksilberlösung vor dem Zufügen des Benzols mit dem dreifachen Volumen acetonfreien Methylalkohols versetzen, wodurch vollständige Lösung des Benzols erfolgt und der Niederschlag ohne Erwärmen in kürzester Frist ausfällt; dabei ist aber zu beachten, daß in letzterem Falle das Quecksilbersalz gegenüber dem Thiophen in großem Überschuß vorhanden sein muß, weil sonst ein Körper von der Zusammensetzung $SO_4(Hg\,O)_2 . Hg . C_4H_4S$ fällt, der sich unter geeigneten Bedingungen übrigens gleichfalls zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Thiophens verwenden läßt. Titrimetrisch läßt sich die Bestimmung des Thiophens nach Denigès (Bull. Soc. Chim. [3] **15**, S. 1064, Ber. d. d. chem. Ges. 1896, Ref. S. 1170) wie folgt ausführen: 2 ccm Benzol werden mit 30 ccm acetonfreiem Methylalkohol gemischt, schnell mit 10 ccm einer Lösung aus 50 g rotem Quecksilberoxyd in 200 ccm Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser versetzt, tüchtig geschüttelt und nach 24-stündigem Stehen die Verbindung

$$SO_4 \begin{array}{l} \diagup Hg - O \diagdown \\ \diagdown Hg - O \diagup \end{array} Hg\,SC_4H_4$$

abfiltriert. 21 ccm des Filtrats, entsprechend 1 ccm Benzol, werden in einem Literkolber mit 350 ccm Wasser, 15 ccm Ammoniak, 10 ccm Cyankaliumlösung (eingestellt auf eine $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung) und 5 bis

6 Tropfen einer 20-proz. Jodkaliumlösung versetzt. Die eventuell durch Erwärmen geklärte Flüssigkeit wird darauf mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung bis zur bleibenden Trübung titriert. Wenn n die Anzahl der verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung ist, dann ist die Menge des in 1 l Benzol enthaltenen Thiophens $x = (n - 0{,}3 \text{ ccm}) \times 2{,}8$ g.

c) Für Paraffinkohlenwasserstoffe. Das seither übliche Nitrierungsverfahren (vergl. die 4. Aufl. dieses Werkes, Bd. II, S. 729) ist wegen der ihm anhaftenden Fehlerquellen seither verlassen worden. Man bestimmt die Paraffinkohlenwasserstoffe heute durch Überführung der Benzole in die wasserlöslichen Sulfosäuren und behält im Rückstand alle nicht sulfurierbaren oder durch rauchende Schwefelsäure unzerstörbaren Substanzen, mithin auch Naphthene und Schwefelkohlenstoff und kann den letzteren, nach der vorerwähnten Methode bestimmt, davon in Abzug bringen. Das Verfahren ist nach Kraemer u. Spilker (Muspratt, IV. Aufl., 8, S. 43) folgendes: In einem geräumigen Scheidetrichter werden 200 g der Probe mit 500 g rauchender Schwefelsäure von 20 Proz. Anhydridgehalt unter Vermeidung stärkerer Erwärmung eine Viertelstunde lang geschüttelt und dann 2 Stunden lang absitzen gelassen. Die verbrauchte Schwefelsäure wird abgezogen und diese Operation noch zweimal mit der gleichen Menge rauchender Schwefelsäure wiederholt. Nach Verbrauch von 1,5 kg dieser letzteren sind in der Regel die Kohlenwasserstoffe, außer den Paraffinen, dem Schwefelkohlenstoff und den Naphthenen in Lösung gegangen. Man sammelt das im Scheidetrichter verbliebene Öl für sich und gießt die vereinigte Schwefelsäure auf ein gleiches Gewicht möglichst klein geschlagenen Eises, das sich in einem Dreiliterkolben befindet, unter Umschütteln mit der Vorsicht, daß keine Erwärmung über 40° C. dabei eintritt. Dann destilliert man die ungelösten Kohlenwasserstoffe über der freien Flamme in einen 100 ccm fassenden Scheidetrichter ab, bis außer dem zuerst übergegangenen Öl noch 50 ccm Wasser überdestilliert sind, Auf diese Weise wird alles etwa von den Sulfosäuren gelöste oder in mechanischer Verteilung darin befindliche Öl gewonnen und wird nach dem Abziehen des Wassers mit dem ursprünglich abgezogenen Öl vereinigt. Darauf wird die Gesamtmenge des Öls so oft mit je 30 g rauchender Schwefelsäure von 20 Proz. geschüttelt, bis keine Volumabnahme mehr stattfindet. Die Anzahl der Gramme des mit geringen Mengen Wassers nachgewaschenen Öls hat man durch 2 zu dividieren, um den Prozentgehalt der Probe an Paraffinen zu finden. Dieser steigt bei 90, 50 und 0 Proz. Benzol kaum über 1 Proz.; Toluol enthält in der Regel keine, Xylol dagegen oft bis 3 Proz. Paraffine.

Neben dieser Methode ist auch noch die Titration mit Brom trotz der Einwände Haeussermanns (Chem.-Ztg. 1887, S. 803) im Gebrauch, doch ist man von der alten Methode wegen der Unbeständigkeit

in der Zusammensetzung des gesättigten Bromwassers abgegangen und verwendet statt dieser eine Lösung von Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung, welche nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure 8,0 g Brom aus 1 Liter in Freiheit setzt. Die Ausführung geschieht nach Frank (loco cit.) wie folgt: Man pipettiert 5 ccm der Probe in ein 50 ccm fassendes Gläschen mit Glasstopfen, fügt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zu und läßt aus einer Bürette schnell soviel der $^1/_{10}$ N.-Bromidbromatlösung (9,9167 g K Br + 2,7833 g K Br O_3 im Liter) zufließen, als nach 5 Minuten langem Schütteln von der Probe verbraucht wird. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, sobald das aufschwimmende Öl nach $^1/_4$-stündigem Stehen orangerot gefärbt bleibt und ein Tropfen desselben auf frischbereitetem Jodkaliumstärkepapier momentan eine dunkelblaue Färbung gibt. Der Verbrauch an Brom (1 ccm = 0,008 g Br) ist direkt anzugeben. Zur Erzielung eines zuverlässigen Resultates bestimmt man erst in einer Vorprobe die ungefähre Menge der erforderlichen Bromlösung und führt hierauf zwei exakte Bestimmungen aus, aus deren Resultaten man das Mittel zieht.

Reinbenzol und Reintoluol sollen schon nach Zusatz von $^1/_{10}$ ccm Bromlösung deutliche Bromreaktion geben, während 90 und 50 Proz. Benzol im Mittel 0,6, selten über 1 Proz. entfärben.

d) Für verharzbare (Cumaron, Inden) und ungesättigte Verbindungen (Schwefelsäurerest). Zur Erleichterung der Beurteilung des Grades der Reinigung beim Schütteln einer Probe mit Schwefelsäure hat J. Kent Smith (Chem.-Ztg. 1899, S. 224) eine kolorimetrische Methode vorgeschlagen, welche auf dem Vergleich der Intensität der Färbung mit gewissen braunen, anorganischen Lösungen verschiedener Stärke beruht. Einen Schluß auf die Menge der nicht nitrierbaren Substanz gestattet das Verfahren nicht.

Zur Prüfung auf das Verhalten der Handelsbenzole gegen konz. Schwefelsäure wird nach Frank (loco cit.) häufig das folgende, gleichfalls kolorimetrische Verfahren ausgeführt: In einem 15 ccm fassenden Präparatenfläschchen werden 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure mit 5 ccm der Probe 5 Minuten lang kräftig geschüttelt, dann nach 2 Minuten langem Stehen mit einer Lösung von Kaliumbichromat in 50-proz. reiner Schwefelsäure verglichen, die sich in einer gleichen Flasche und im selben Volum wie die Schwefelsäure der Probe befindet und gleichfalls mit 5 ccm reinsten Benzols überschichtet ist. 50-proz., 90-proz. und technisches Benzol soll bei diesem Vergleich die Farbe einer Lösung von 0,5 bis höchstens 2,5 g Bichromat in 1 Liter 50-proz. Schwefelsäure zeigen, Xylol von 1,0 bis 2,0 g im Liter, bei Reinbenzol und Toluol dagegen soll die Schwefelsäure farblos bleiben. Der Farbenton der als Typen dienenden Lösungen ist längere Zeit haltbar, dagegen ist die

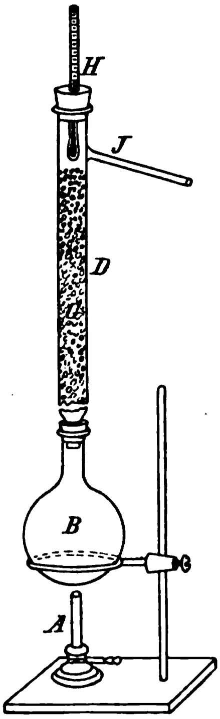
Überschichtung derselben mit Reinbenzol für jeden Vergleich von neuem vorzunehmen.

Nach einer in den Anilinfarbenfabriken üblichen Methode zur Bestimmung des Reinigungsverlustes technischer Benzole beim Behandeln mit Schwefelsäure werden 1000 g des Benzols oder Toluols in einem geräumigen Scheidetrichter eine halbe Stunde lang mit 125 g Schwefelsäure von 66° Bé. tüchtig durchgeschüttelt und dann der Ruhe überlassen. Nach beendigter Trennung der beiden Schichten im Scheidetrichter zieht man die Reinigungssäure vorsichtig ab und wäscht das Benzol mehrmals mit je 200 ccm Wasser und zuletzt mit schwacher Natronlauge von höchstens 5 bis 10° Bé. nach. In der Regel genügt diese Reinigung und nur bei ganz schlechten Benzolen muß man sie noch ein zweites und selbst ein drittes Mal, diesmal aber nur mit je 50 g Schwefelsäure, wiederholen. Ob dies notwendig ist, erfährt man durch die bereits erwähnte Reaktion mit Bromwasser, indem man das dazu benutzte Benzol stets wieder zur Hauptmenge zurückgibt. Das gewaschene Benzol wird darauf mit einigen Stücken geschmolzenen Chlorcalciums getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen den angewandten 1000 g und der jetzt gewogenen Menge ist der Reinigungsverlust.

Die quantitative Bestimmung der Benzolkohlenwasserstoffe selbst erfolgt auf dem Wege der fraktionierten Destillation, die sich infolge des Auseinanderliegens der Siedepunkte: Benzol = 80,5° C.; Toluol = 111,0° C.; Xylole = 138—142° C. leicht ausführen läßt. Man bedient sich hierzu eines Apparats, welcher den im großen verwendeten Kolonnenapparaten nachgebildet ist. H. Kreis (Ann. Chem. Pharm. 254, S. 259) hat eine Anzahl derartiger gläserner Kolonnenapparate auf ihren Wirkungswert insbesondere bei Gemischen von Benzol und Toluol untersucht und kam zu dem Resultat, daß die einfache Hempelsche Röhre die gleichen Dienste tut, wie der komplizierte Le Bel-Henningersche Apparat. Der nebenstehend (Fig. 145) abgebildete, von P. Monnet (Monit. scientif. 1887, S. 335; Chem.-Ztg. 1887) nach dem Vorbild der Hempelschen Röhre konstruierte Apparat gestattet eine fast ebenso vollständige Trennung gemischter flüchtiger Flüssigkeiten, wie die großen komplizierten Apparate der Technik. Die Glassäule *D* von 0,35—0,40 m Höhe und 28—35 mm innerem Durchmesser ist mit Metallgranalien oder für Säuren mit Stücken aus Glas oder Flint gefüllt. Unten verengt sich die Röhre auf 5 mm, so daß sie in dem Stopfen des Ballons *B* befestigt werden kann. Oberhalb des verengten Teils befindet sich ein Trichter mit wellenförmigem Rand, so daß die nicht kondensierte Flüssigkeit nach *B* zurückfließt, während die Granalien in *D* zurückgehalten werden. Am zweckmäßigsten verwendet man Bleischrot. Man füllt die Röhre bis zur halben Höhe mit Schrot

No. 4, legt hierauf eine Scheibe Drahtnetz aus Kupfer und füllt den Rest der Röhre mit Bleischrot No. 6 .bis zu etwa 25 mm unter der seitlichen Tubulatur an. Für sehr flüchtige Flüssigkeiten kann man die Höhe der Säule vergrößern und dieselbe mit Bleischrot No. 4, 6, 8 und 10 anfüllen, wobei man die einzelnen Nummern durch Drahtnetze getrennt hält. Die seitliche, zu einem Liebigschen Kühler führende Tubulatur *J* befindet sich 5—6 cm unterhalb der oberen Öffnung. Die Kugel des Metallthermometers reicht bis unmittelbar an die Metallgranalien, ohne sie indes zu berühren. Das Erhitzen mit dem Bunsenbrenner *A* ist bis zu dem Moment, wo die Destillation normalen Verlauf erreicht hat, sorgfältig zu überwachen. Für leicht kondensierbare Flüssigkeiten, wie die höher siedenden Kohlenwasserstoffe, Anilin, Toluidin etc., umgibt man den Ballon *B* zweckmäßig mit einem Drahtnetz und die Säule, behufs Verhinderung einer zu starken Wärmestrahlung, mit einem Mantel aus dickem Asbestpapier. Im allgemeinen ist die fraktionierende Wirksamkeit des Apparates proportional der Gesamtoberfläche der Granalien und der Wärmeleitung der letzteren.

Fig. 145.



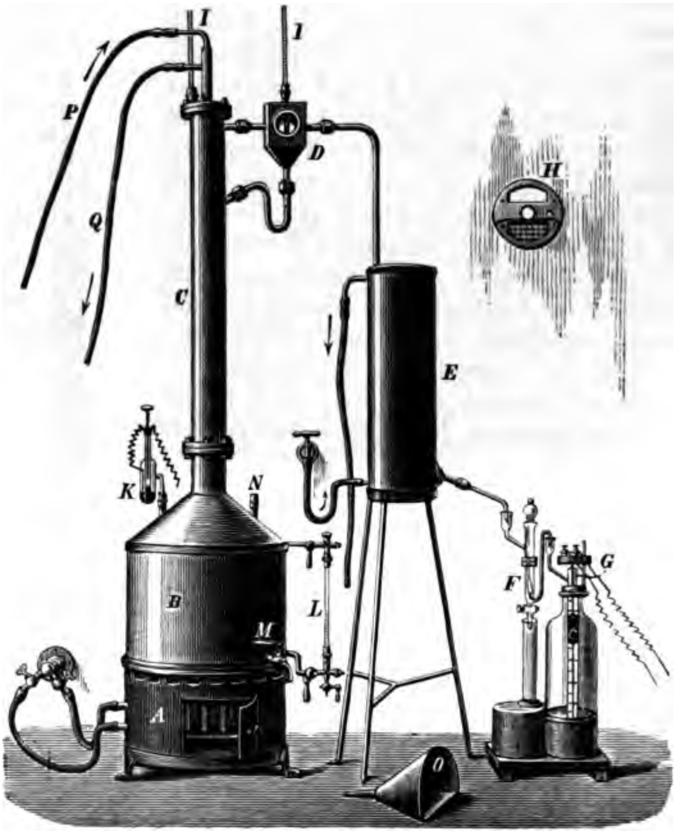
Vorzüglich geeignet zu diesem Zweck ist ein kleiner Kolonnenapparat für Laboratoriumzwecke, welcher, ganz den Apparaten der Technik nachgebildet, von E. Claudon und Ch. Morin (Bull. soc. chim. **48**, S. 804; Zeitsch. angew. Chemie 1888, S. 85.) konstruiert worden ist und sich in vielen Laboratorien der Teerprodukten- und Anilinfarbenindustrie eingebürgert hat. Der Apparat (Fig. 146) besteht aus dem Gasofen *A* mit 2 Heizringen, welche durch je eine besondere Gasleitung gespeist werden, der Blase *B*, deren Boden nach der Seite des Ablaßhahns *M* etwas geneigt ist, der Kolonne *C*, dem Analysator *D* und dem Kondensator *E*. Die Blase *B* trägt noch den Flüssigkeitstandszeiger *L*, den Füllstutzen *N*, in welchen der Trichter *O* paßt, sowie den elektrischen Druckanzeiger *K*, welcher bei vorhandenem Überdruck eine Alarmglocke in Bewegung setzt; der Kontakt wird durch Quecksilber, welches zugleich als Absperrflüssigkeit dient, hergestellt.

Die Kolonne *C* enthält 10 Platten *H*, welche ähnlich wie die bei den Spirituskolonnen üblichen konstruiert sind. Sie lassen sich leicht reinigen, wie auch die kupfernen Drahtnetze vorkommenden Falls leicht zu ersetzen sind: Das aus der Kolonne ragende innere Kühlrohr *I* wird

durch die Leitung P mit Kühlwasser gespeist, welches durch Schlauch Q wieder abgeleitet wird.

Der Analysator D ist mit Schaugläsern und einem Thermome versehen, um (bei gegorenen Flüssigkeiten den auftretenden Sch bei der Destillation die aus der Kolonne etwa mit übergerissene Flü keit wieder in diese zurückzuführen. Der Kondensator E ist in

Fig. 146.



üblichen Weise konstruiert. F ist eine Eprouvette mit Spindel zur währenden Beobachtung des spezifischen Gewichts des Destillats (w bei der Untersuchung von Benzol überflüssig ist) sowie zur Proben durch den unteren Hahn, bevor es in die Sammelflasche G fließt. dem Maße als diese sich füllt, steigt ein darin angebrachter Schwim und schließt endlich den Kontakt eines elektrischen Läutewerks, w eine andere Flasche untergestellt wird u. s. w.

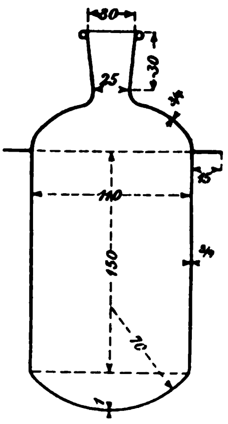


Fig. 147.

Anfang der Destillation darf man natür-
langsam heizen, damit die Platten der
sich füllen und das Kühlwasser geregelt
ann. Nach und nach erhitzt man dann
is eine normale Destillation stattfindet.
h Frank, sowie Kraemer und
(l. c.) geschieht diese Destillation nach
igendem Übereinkommen in einer Blase
erblech in der aus Fig. 147 ersicht-
orm und Dimensonierung unter An-
von 1 kg des betreffenden Benzols.
nne dient ein Le Bel-Henninger-
elaufsatz von 60 cm Länge. Thermo-
tellung des Kühlers, Weite desselben
illationsgeschwindigkeit sind die glei-
auf S. 747 u. f. beschrieben. Die Destillate dagegen werden
n Flaschen aufgefangen und gewogen.
erlei, welchen der beschriebenen Apparate man anwendet, fängt
einzelnen Fraktionen wie folgt auf:

bei 50 und 90-proz. Benzol:

bis 79° = Benzolvorlauf,
79 - 85° = Benzol,
85 - 105° = Zwischenfraktion,
105 - 115° = Toluol.
Rest = Xylol.

bei Reinbenzol:

bis 79° = Vorlauf,
79 - 81° = Benzol.
Rest = Nachlauf.

bei Toluol:

bis 109° = Vorlauf,
109 - 110,5° = Toluol.
Rest = Nachlauf.

bei Xylol:

bis 135° = Vorlauf,
135 - 137° = p-Xylol,
137 - 140° = m-Xylol,
140 - 145° = o-Xylol.
Rest = Nachlauf,

Nach dieser Vorschrift geben normale Handelsbenzole im Mittel folgende Zahlen:

	90-proz. Benzol	50-proz. Benzol.
Vorlauf	1,0 Proz.	0,3 Proz.
Benzol	78,8 -	18,3 -
Zwischenfraktion	10,0 -	47,5 -
Toluol	8,0 -	23,7 -
Xylol	2,0 -	10,0 -
Destillationsverlust . . .	0,2 -	0,1 -

	Reinbenzol	Toluol
Vorlauf	0,5 Proz.	0,3 Proz.
Benzol	98,0 -	—
Toluol	—	97,3 -
Nachlauf	1,2 -	2,2 -
Destillationsverlust . . .	0,3 -	0,2 -

Xylol:

Vorlauf	1,3 Proz.
p-Xylol	15,0 -
m-Xylol	76,5 -
o-Xylol.	5,0 -
Nachlauf	2,0 -
Destillationsverlust . . .	0,2 -

Die Trennung der drei isomeren Xylole:

Para-Xylol,	Siedepunkt	137,5—138°
Meta-Xylol,	-	139°
Ortho-Xylol,	-	141—142°

gelingt natürlich auf dem Wege der fraktionierten Destillation nicht vollständig. Sie ist aber zur Beurteilung des Wertes des Xylolgemisches von Wichtigkeit, weil die drei Isomeren nicht gleichen technischen Wert besitzen. Nach O. Jacobsen (Ber. d. d. chem. Ges. 1877, S. 1009; ibid. 1881, S. 2628.) besteht das technische Teerxylol aus 70—75 Proz. Metaxylol, 20—25 Proz. Paraxylol und 10—15 Proz. Orthoxylol; seine Zusammensetzung wird wohl mit der Natur des Teers, aus dem es stammt, wechseln. Es enthält ferner bis zu 10 Proz. Äthylbenzol[1]) und auch größere Mengen flüssiger paraffinartiger Körper, welche selbst von rauchender Schwefelsäure nicht angegriffen werden.

Derselbe hat ein Trennungsverfahren angegeben, das auf dem Um-

[1]) Noelting u. Palmar, ibid. 1891, S. 1955.

stand beruht, daß Ortho- und Metaxylol schon von kalter konzentrierter Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt werden, deren Natronsalze sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen lassen, daß dagegen Paraxylol selbst in der Wärme von konzentrierter Schwefelsäure kaum angegriffen und erst von schwach rauchendem Vitriolöl unter Bildung einer Sulfosäure gelöst wird. Hierbei bleiben die paraffinartigen Bestandteile zurück und können gewogen werden.

Levinstein (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 77) hat ein ähnliches Verfahren ausgearbeitet, bei dem er gleichzeitig noch das verschiedene Verhalten der isomeren Xylole gegen verdünnte Salpetersäure berücksichtigt. Nach A. Reuter (Ber. d. d. chem. Ges. 1884, S. 2028) ist das Verfahren zu verwerfen, da es entgegen den Erfahrungen von Noelting, Witt und Forel (ibid. 1885, S. 2068) einen viel zu niedrigen Gehalt an Paraxylol ergibt. A. Reuter (Chem.-Ztg. 1889, S. 830 u. 850) selbst hat dann eine Methode angegeben, welche auf der Tatsache basiert, daß eine Schwefelsäure von wenig mehr als 80 Proz. Gehalt auf m-Xylol noch unter Bildung der Sulfosäure einwirkt, dagegen auf o- und p-Xylol nicht, und daß ferner beim Sulfurieren des rückständigen Gemisches von o- und p-Xylol mit einem Überschuß von Schwefelsäure die Sulfosäure des p-Xylols aus der Reaktionsmasse auskrystallisiert, die des o-Xylols dagegen flüssig bleibt.

Ein ähnliches Verfahren zur Bestimmung des Metaxylols im Handelsxylol hat Crafts (Compt. rend. 1892, **114**, S. 1110; Chem.-Ztg. 1892, Rep. S. 195) angegeben. Börnstein und Kleemann (Ber. d. d. chem. Ges. 1891, Ref. S. 486) trennen die isomeren Xylole durch die Xylidine, resp. das verschiedene Verhalten derselben gegen trockene schweflige Säure. Friedel und Crafts (Compt. rend. **101**, S. 1218) endlich haben eine Methode zur Trennung des Äthylbenzols vom Orthoxylol aufgefunden.

Für die analytisch wohl selten in Frage kommende Trennung der isomeren Trimethylbenzole verdanken wir O. Jacobsen (Ber. d. d. chem. Ges. 1876, S. 256) ein auf das verschiedene Verhalten der Sulfamide derselben gegen Alkohol gegründetes Verfahren.

Häufig wird man in der Lage sein, die leichten Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers von denen des Petroleums, des Braunkohlen- und Schieferteers etc. unterscheiden zu müssen. Dies gelingt natürlich sofort durch den Geruch, sicherer durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts, welches bei Steinkohlenteerbenzolen nicht unter 0,867, bei den andern Produkten dagegen selten über 0,700 beträgt. Charakteristisch ist auch das verschiedene Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure und rauchende Schwefelsäure, welches zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung einer etwaigen Verunreinigung

des Teerbenzols mit Petroleumbenzin u. dergl. dienen kann. Auf eine vergleichende Charakteristik derselben von Allen (Chem. News 40, S. 101) sei aufmerksam gemacht.

Nach A. Lainer (Chem. Revue 1897, S. 55) wird Benzol beim Schütteln mit Spuren von höchstens 95 Proz. Alkohol kräftig getrübt, während Benzin klar bleibt.

Hierzu fügt noch Gawalowski (Chem. Centralbl. 1897, 1, S. 1038) als äußerst charakteristisch das Verhalten gegen Pikrinsäure, welche in Petrolbenzin beinahe unlöslich ist, sich in Benzol jedoch sehr leicht mit dunkelgelber Farbe löst. Konzentrierte Lösungen von Pikrinsäure in Benzol geben beim Versetzen mit Petrolbenzin einen krystallinischen Niederschlag der Säure.

Das Verhalten der beiden Klassen von Kohlenwasserstoffen gegenüber Steinkohlenteerpech benutzt Holde (Fischers Jahresber. 1895, S. 554) zum Nachweis der Verfälschung des einen mit dem andern. Er erschöpft pulverisiertes Teerpech vollkommen mit hochsiedendem Petroleumdestillat, trocknet es und bewahrt es zum Versuch auf. Von diesem so präparierten Pech bringt er eine Messerspitze voll auf ein kleines Filter und übergießt es mit 5 ccm des zu prüfenden Benzins. Die Gegenwart des Benzols in Petrolbenzin von 0,64 und 0,7 spez. Gew. kann man an der Gelbfärbung des Filtrats bis auf 5—10 Proz. erkennen. In bis 35° siedendem Benzin erzeugte erst ein Zusatz von 10 Proz. Benzol deutliche Gelbfärbung mit präpariertem Pech. Durch Vergleichsproben kann man aus der Intensität der Färbung die annähernde Menge des zugesetzten Benzols erfahren. Umgekehrt kann man auch aus der Färbung eines Benzols durch Teerpech auf dessen Gehalt an Petroleumbenzin schließen.

2. Naphthalin.

Die Anilinfarbentechnik verlangt ein chemisch reines Naphthalin, das ohne Rückstand sich verflüchtigt, genau bei 79° schmilzt und bei 217—218° siedet; es muß möglichst geruchlos sein und sich in Petroleumbenzin zu einer wasserhellen, nicht gefärbten Flüssigkeit lösen. Die daraus durch Sulfurieren gewonnene Monosulfosäure soll keinen grauen Stich zeigen und das Natronsalz derselben muß schneeweiß sein. Diesen Anforderungen entspricht das Naphthalin nur dann, wenn es sich beim Liegen an der Luft und dem Licht nicht gelb färbt und beim Auflösen in reinster, konzentrierter, wasserheller Schwefelsäure dieser nur eine schwach rosarote Farbe erteilt.

Auf Licht- und Luftbeständigkeit der Farbe des Naphthalins prüft man, indem man Proben desselben auf Uhrgläsern über reine, konzentrierte, nichtrauchende Salpetersäure unter eine Glasglocke stellt.

Es sollte dabei wenigstens 1—2 Stunden farblos bleiben; nach einigen Stunden färbt sich auch das reinste Naphthalin infolge der Bildung von Nitroprodukten oberflächlich gelb.

Bei nicht genügender Reinigung enthält das Naphthalin leicht Spuren von Phenolen, welche sich durch Extrahieren mit Natronlauge, Übersättigen der Lösung mit Salzsäure und Versetzen der filtrierten, sauren Flüssigkeit mit Bromwasser als Tribromphenol (s. bei der Untersuchung der Karbolsäure) nachweisen lassen. Basische Körper finden sich selten darin; sie können auf bekannte Weise durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure, Übersättigen des Filtrats mit Natronlauge und Abtreiben der Flüssigkeit mit Dampf an ihrem charakteristischen Geruch erkannt werden.

In Warenproben wird sich das Naphthalin fast stets durch seine große Flüchtigkeit selbst bei niedrigen Temperaturen und seinen charakteristischen Geruch nachweisen lassen. Vohl[1]) hat ein Verfahren angegeben, das auf der roten Farbenreaktion beruht, welches sein Nitroprodukt, mit rauchender Salpetersäure erhalten, mit Schwefelalkalien beim Kochen gibt, indessen wenig zuverlässig ist.

Nach Küster (Ber. d. d. chem. Ges. 1894, S. 1101) läßt sich das Naphthalin quantitativ in Form seiner Doppelverbindung mit Pikrinsäure [$C_{10}H_8 + C_6H_2 . (NO_2)_3 . OH$] bestimmen. Man kann titrimetrisch verfahren, wenn man einen Überschuß von wässeriger Pikrinsäure verwendet und diesen zurücktitriert. Substanzen, welche gleichfalls Pikrate zu bilden imstande sind (und dies tun bekanntlich eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe etc.), dürfen dabei nicht anwesend sein.

Über den Nachweis von Kolophonium in Naphthalin vergl. Hodurek (Öster. Chem.-Ztg. 1902, S. 555).

3. Anthracen.

Das Anthracen kommt niemals im Zustande der Reinheit, sondern nur als Rohprodukt mit wechselndem Gehalt an Anthracen im Handel vor. Man unterscheidet eine „A“- und eine „B“-Qualität. Erstere ist meistens höherprozentig (etwa 40—45 Proz. Reingehalt) und enthält weniger Paraffin und Methylanthracen als die B-Qualität, welche vornehmlich aus Teer stammt, bei dessen Entstehung Cannel- und andere, Produkte der Fettreihe gebende, Kohlen mitgewirkt haben.

Zeidler (Ann. d. Chem. **191**, S. 285) und andere haben das Rohanthracen des Handels einer eingehenden Untersuchung unterzogen und dabei folgende Körper isoliert: Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren,

---

[1]) Lunge-Köhler, Ind. des Steinkohlenteers, S. 173.

Karbazol, Anthracen, Akridin, Fluoranthen, Pseudophenanthren, Pyren, Methylanthracen, Chrysen, Parachrysen (Picen?), Phenylnaphthylkarbazol (Chrysogen?). Ferner finden sich darin noch Naphthalin und feste Paraffine.

Die chemisch-technische Untersuchung des Rohanthracens hat es nur mit der Bestimmung des Reingehaltes und der Prüfung auf schädliche Verunreinigungen, wie Methylanthracen, Paraffin etc., zu tun.

Probenahme. Hierfür gilt im allgemeinen das auf S. 8—17 im I. Band dieses Werkes Gesagte. Die das Anthracen enthaltenden Packfässer werden an jedem Boden, häufig auch noch an zwei Seiten des Bauches angebohrt und in jede Bohrung der Gawalowskische oder [illegible]gersteinsche Probestecher eingetrieben. Die vereinigten Proben werden zunächst in einer g[illegible]en Reibschale oder dergl. gut durcheinander gearbeitet und schli[illegible] durch ein feines Sieb geschlagen. Von dieser Mischung werden d[illegible]zogen und versiegelt: eines für den Käufer, eines für den Verk[illegible]d ein drittes für den zur Entscheidung etwaiger Differenzen gemei[illegible]n bestimmten Unparteiischen.

Analyse. Die Bestimm[illegible]s Anthracens in der Handelsware geschieht heute ausschlie[illegible] in [illegible] Form von Anthrachinon nach der von E. Luck (Zsch. analy[illegible] [illegible]6, S. 81) gegebenen, im Laboratorium der Farbwerke vo[illegible]ster Lucius & Brüning in Höchst am Main ausgearbeiteten [illegible] Frühere Bestimmungsmethoden[1]) sind die Alkoholanalyse, P[illegible] Petroleum- und Schwefelkohlenstoffanalyse, Cohns Schwefelkohlenstoffmethode nebst verschiedenen Modifikationen. Nach den entscheidenden Versuchen von F. H. Davis und Lucas sind diese sämtlichen Methoden für die Zwecke der Handelsanalyse unbrauchbar und können daher hier nur erwähnt werden.

Das Lucksche Verfahren, das häufig auch als „Höchster Anthracenprobe" bezeichnet wird, wird wie folgt ausgeführt: In einen Glaskolben von 500 ccm Inhalt wägt man 1,0 g des zu untersuchenden Rohanthracens ein und übergießt dasselbe mit 45 ccm Eisessig. Auf den Hals des Kolbens setzt man mit Hilfe eines guten Korkstopfens ein Kühlrohr von etwa 75 cm Länge, an dessen oberem Ende man mit Hilfe zweier Kautschukringe (von passendem Gummischlauch abgeschnitten) ein Reagiergläschen von etwa 50 ccm Inhalt befestigt. In dieses bringt man eine Lösung von 15 g krystallisierter Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser und erhitzt den Inhalt des Kolbens auf einem Sandbad zum gelinden Sieden. Mit Hilfe eines kleinen Kapillarhebers, dessen stündliche Leistungsfähigkeit für die Chromsäurelösung man vorher ausprobiert hat, läßt man diese nun so zu dem kochenden Inhalt des Kolbens fließen, daß die Dauer des Zusatzes 2 Stunden beträgt.

---

[1]) Vergl. Auerbach, Das Anthracen, S. 12 u. f.

Statt des Kapillarhebers kann man sich auch eines kleinen Tropftrichters bedienen, doch ist die Wirkungsweise des Hebers sicherer und bedarf keiner Regulierung.

Nachdem alle Chromsäurelösung zugelaufen ist, läßt man den Inhalt des Kolbens noch weitere 2 Stunden kochen, natürlich unter der Vorsicht, daß aus dem Kühlrohr keine Dämpfe entweichen, sondern daß alles Destillat kondensiert wird und zurückfließt, und läßt dann erkalten und 12 Stunden stehen. Man setzt darauf dem Inhalt des Kolbens 400 ccm Wasser zu, worauf das gebildete Anthrachinon sich noch vollständig abscheidet, und filtriert. Den Filterinhalt wäscht man zunächst mit kaltem, destilliertem Wasser, dann mit kochendem, schwach alkalischem Wasser, bis das Filtrat beim Ansäuern klar bleibt, und schließlich mit kochendem, reinem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion des Filtrats.

Das Filter nimmt man vorsichtig vom Trichter ab, breitet es auf einer reinen Glasplatte sorgfältig aus und spült seinen Inhalt mit der Spritzflasche in eine kleine, flache Porzellanschale, dampft ein und trocknet bei 100° bis zu konstantem Gewicht. Hat man die Schale vorher gewogen, so ergibt die Differenz der Wägung nach dem Trocknen das Gewicht des Rohanthrachinons. Dieses übergießt man in dem Schälchen mit 10 g rauchender Schwefelsäure von 68° Bé. und erhitzt 10 Minuten auf kochendem Wasserbad oder besser im Luftbad auf 112°. Die Schale läßt man darauf zur Wasseranziehung 12 Stunden an einem feuchten Ort stehen und spült dann deren Inhalt mit 200 ccm Wasser in eine Schale von etwa 3—400 ccm Inhalt, läßt erkalten, filtriert und wäscht wie oben den Filterinhalt erst mit kaltem, reinem Wasser, dann mit kochendem, schwach alkalischem Wasser und zuletzt mit reinem, heißem Wasser.

Den Inhalt des Filters spült man in ein kleines Porzellanschälchen, dampft ein und trocknet bei 100° bis zu konstantem Gewicht. Hierauf erhitzt man das Schälchen auf dem Sandbad, bis alles Anthrachinon sich verflüchtigt hat, läßt im Exsikkator erkalten und wägt wieder. Die Differenz zwischen den beiden letzten Wägungen gibt das Gewicht an reinem Anthrachinon, welches sich aus der Relation 100 Chinon = 85,58 Anthracen leicht auf Anthracen umrechnen läßt. Eine Korrektur für das nach dieser Methode in Eisessig gelöst bleibende Chinon[1]) ist nicht zulässig, da sich dieser Fehler ausgleicht mit andern, welche aus dem Gehalt des Rohanthracens an Methylanthracen und Paraffin und der daraus bedingten Anwesenheit von Anthracenkarbonsäure im Anthrachinon resultieren.

---

[1]) Vergl. **Holland**, Zirkular vom Februar 1879, Manchester.

Zur Ersparung der Umrechnung des gefundenen Anthrachinons in Anthracen hat Lunge[1]) die nachstehende Tabelle aufgestellt:

Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen
1	0·86	35	29·95	68	58·21
2	1·71	36	30·81	69	59·06
3	2·56	37	31·66	70	59·91
4	3·42	38	32·53	71	60·77
5	4·28	39	33·38	72	61·62
6	5·14	40	34·23	73	62·47
7	5·99	41	35·09	74	63·33
8	6·86	42	35·94	75	64·19
9	7·71	43	36·79	76	65·05
10	8·56	44	37·65	77	65·90
11	9·42	45	38·51	78	66·77
12	10·27	46	39·37	79	67·62
13	11·16	47	40·22	80	68·46
14	11·98	48	41·09	81	69·32
15	12·84	49	41·94	82	70·17
16	13·70	50	42·79	83	71·02
17	14·55	51	43·65	84	71·88
18	15·42	52	44·50	85	72·74
19	16·27	53	45·35	86	73·60
20	17·12	54	46·21	87	74·45
21	17·98	55	47·07	88	75·32
22	18·83	56	47·93	89	76·17
23	19·68	57	48·78	90	77·02
24	20·54	58	49·65	91	77·88
25	21·40	59	50·50	92	78·73
26	22·26	60	51·35	93	79·58
27	23·11	61	52·21	94	80·44
28	23·98	62	53·06	95	81·30
29	24·83	63	53·91	96	82·16
30	25·67	64	54·77	97	83·01
31	26·53	65	55·63	98	83·87
32	27·38	66	56·49	99	84·73
33	28·23	67	57·34	100	85·58
34	29·09				

Nach Basset (Chem. News 73, S. 178) enthält dies so dargestell Chinon noch gewisse Verunreinigungen, welche die Analysenresulta etwas zu hoch ausfallen lassen; er schlägt vor, das Chinon noch eini

[1]) Ind. des Steinkohlenteers, III. Aufl., S. 282; IV. Aufl., S. 467.

Zeit mit Chromsäurelösung und Salpetersäure zu kochen, wobei es einen Verlust von 1—2 Proz. und mehr erleiden soll, während chemisch reines Chinon unverändert bleibt. Ferner hat er gefunden (ibid. **79**, S. 157), daß das Resultat der Analyse auch durch die Reinheit des verwendeten Eisessigs beeinflußt wird. So reduzierte ein Eisessig vom Schmelzpunkt 16,7° für sich allein von 15 g Chromsäure in 24 Tagen 0,16 g, ein anderer, geringe Mengen von Aldehyd und Aceton enthaltender, vom Schmelzpunkt 13,3° sogar 0,87 g. Nach vierstündigem Kochen unter Einhaltung der für die Chinonanalyse gültigen Bestimmungen hatte die reinere Qualität 4,44, die andere 6,45 g Chromsäure von 15 g reduziert. Für die Anthracenprüfung ergeben sich daraus folgende Fehlerquellen: Bei der Verwendung geringerer Essigsäure werden die Resultate zu hoch ausfallen; beim Aufbewahren der fertigen Chromsäurelösung wird ihre Stärke durch Reduktion abnehmen, was dieselbe Wirkung auf das Resultat ausübt.

Nach C. Nicol (Zsch. analyt. Chemie 1876, S. 318) soll sich das Anthracen im Steinkohlenteer direkt auf folgende Weise bestimmen lassen. Man destilliert 20 g Teer in eine Retorte und fängt die Dämpfe in einem U-Rohr auf, das im Paraffinbad auf 200° erhitzt wird. Dabei verflüchtigen sich alle leichter siedenden Bestandteile, während das Anthracen und seine Begleiter in der Vorlage zurückbleiben. Da im Hals der Retorte ein Teil des Anthracens haften bleibt, so schneidet man diesen ab, zertrümmert das Glas und gibt die Splitter zum Inhalt der Vorlage. Dieser wird darauf in Eisessig gelöst und die Bestimmung des Anthracens nach der Methode von Luck ausgeführt. Dies Verfahren kann indessen keineswegs zuverlässige Resultate ergeben, weil man es nicht in der Hand hat, die Destillation genau wie im großen abzubrechen, und daher leicht eine weitgehendere Zersetzung des Pechs erfolgen kann.

Erkennung und Bestimmung schädlicher Verunreinigungen. Wir haben erwähnt, daß das Methylanthracen ein gefürchteter Begleiter des Rohanthracens ist, weil es die Nuance des aus solchem Anthracen hergestellten Alizarins in unliebsamer Weise beeinflußt. Diesen Bestandteil zeigen vornehmlich Anthracene, die aus Cannelkohlenteer oder aus Steinkohlenteerpech destilliert worden sind. Bei seiner Anwesenheit zeigt das bei der Analyse gewonnene Chinon nicht die charakteristischen reinen Nadeln, sondern es erscheint in mehr verfilzter Beschaffenheit. Über die Natur dieser verfilzten Masse ist bis jetzt nichts Näheres bekannt. Schultz und Japp (Ber. d. d. chem. Ges. 1877, S. 1049), welche das Methylanthracen im Rohanthracen zuerst aufgefunden haben, beschreiben eine Methode zu dessen Abscheidung, welche in der vorgängigen Oxydation des Anthracens durch Bichromat und Schwefelsäure

mit darauf folgender Destillation des Rückstandes und Behandlung des Destillates mit Alkohol beruht; aus der alkoholischen Lösung krystallisiert zunächst das Phenanthren, aus dessen Mutterlauge das Methylanthracen gewonnen werden kann. Nach A. G. Perkin (Journ. Soc. Dyers and Col. 1897, Aprilheft; Chem. Centralbl. 1897, S. 447) ist die beste Wertbestimmung für ein methylhaltiges Anthracen in zweifelhaften Fällen stets die Verarbeitung auf Alizarin.

Ein wesentlicher Bestandteil des Rohanthracens ist das Phenanthren, das in letzter Zeit als Rohmaterial in der Farbenindustrie eine erhöhte Bedeutung gewonnen hat. Zu seiner Bestimmung geben Kraemer und Spilker folgende Methode an, die aber nur brauchbare Resultate liefert, wenn ein recht phenanthrenreiches Material vorliegt: 1 kg Rohanthracen wird in 2 kg Toluol gelöst und bei Zimmertemperatur unter häufigem Umrühren etwa 6 Stunden der Krystallisation überlassen. Die Lösung wird durch Absaugen und Nachwaschen mit 200 ccm Toluol von dem ausgeschiedenen Anthracen und Karbazol getrennt und das Toluol abdestilliert. Der Rückstand wird der fraktionierten Destillation unterworfen und der zwischen 280 und 340° übergehende Teil als Rohphenanthren wie folgt zur Bestimmung verwendet.

20 g Rohphenanthren werden mit 30 g Pikrinsäure in 300 ccm trockenem Xylol im Kölbchen mit Rückflußkühler $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt; nach 24-stündigem Stehen unter häufigerem Umschütteln wird das ausgeschiedene Rohpikrat des Phenanthrens abgesaugt, getrocknet und gewogen. Die Mutterlauge verdünnt man mit 50 ccm Xylol und löst nochmals 20 g Phenanthren mit 30 g Pikrinsäure. Die Differenz zwischen der jetzt erhaltenen Menge Rohpikrat und dem Gewichte der ersten Krystallisation gibt das in 250 ccm Xylol gelöste Quantum rohen Pikrats. Aus der so erhaltenen Löslichkeitszahl und den Gewichten der beiden Krystallisationen ergibt sich die Gesamtmenge des aus 40 g Rohphenanthrens entstandenen Rohpikrats. Ein aliquoter Teil desselben wird nun aus 25-proz. Alkohol umkrystallisiert. Dem Gewicht des in Form glänzender, gelbroter Nadeln ausfallenden Reinpikrats ist das im Alkohol gelöst bleibende (20 g auf 750 g Alkohol von 95 Proz.) zuzuzählen; es entsprechen dann 100 Tl. Reinpikrat 43,7 Tl. Phenanthren.

Bei sehr unreinem Phenanthren nimmt man jedesmal 30 g in Arbeit, verwendet 45 g Pikrinsäure und erhöht den Zusatz von Xylol nach der ersten Krystallisation von 50 auf 200 ccm. Die Differenz der zwei Krystallisationen stellt dann die Löslichkeit des Rohpikrats in 100 ccm Xylol dar.

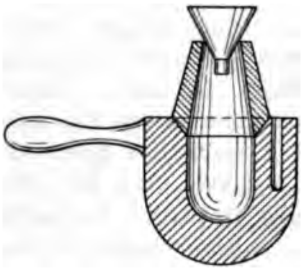
Von der Reinheit des erhaltenen Reinpikrats überzeugt man sich durch Zersetzen desselben mit Ammoniak und Wägen des zur Entfer-

nung von etwa vorhandenem Akridin mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen Kohlenwasserstoffs.

Der Nachweis des Phenanthrens gelingt nach H. Behrens (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**, S. 252; Chem Centralbl. 1902, S. 540) leicht durch Extraktion mit Benzol und Behandeln des Extrakts nach der Verdunstung des Lösungsmittels mit etwas α-Dinitrophenanthrenchinon gelöst in Nitrobenzol.

In ähnlicher Weise wie das Methylanthracen wirkt auch ein Gehalt des Rohanthracens an Karbazol und Phenylnaphthylkarbazol ungünstig bei der Reinigung des Anthrachinons. Nach H. Behrens (Rec. trav. chim. Pays-Bays **21**, S. 252; Chem Centralbl. 1902, S. 540) kann man das erstere leicht nachweisen, wenn man das Muster in der Kälte mit Essigäther extrahiert, diesen verdunstet und den Rückstand mit wenig Essigäther auf ein Uhrglas spült; beim Verdunsten hinterbleibt das Karbazol und liefert beim Erwärmen mit einigen Tropfen Nitrobenzol und Phenanthrenchinon charakteristische, schmale, kupferglänzende Plättchen.

Fig. 148.



Die quantitative Bestimmung des Karbazols, das gleichfalls, besonders als Rohmaterial für die Fabrikation von Cyankalium und Blutlaugensalz (D.R.P. 81237) wertvoll geworden ist, geschieht nach Kraemer und Spilker vornehmlich nach zwei Methoden. Nach dem ersten, einfacheren Verfahren entfernt man aus der Probe durch Ausziehen mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme die vorhandenen Basen und bestimmt im Rückstand den Stickstoff nach Kjeldahl, woraus sich dann der Karbazolgehalt durch Rechnung ergibt. Die zweite Methode beruht auf der Beobachtung genannter Forscher, daß das Karbazol sich mit schmelzendem Kali bei 220 bis 240° zu Karbazolkalium verbindet, und wird, wie folgt, ausgeführt: In einem Stahltiegel (Fig. 148) von 80 ccm Inhalt, in dessen sehr dicker Wandung sich eine Bohrung zur Aufnahme eines Thermometers befindet, werden 40 g Ätzkali von 80 bis 85 Proz. geschmolzen. Man erhält die Temperatur auf 180 bis 200° und trägt unter Umrühren 20 g des Rohkarbazols oder Rohanthracens ein. Dann steigert man die Temperatur bei bedecktem Tiegel auf 220 bis 230° und hält bei dieser Temperatur unter häufigerem Umrühren für eine Stunde. Dann wird der Tiegelaufsatz entfernt, etwa aufsublimiertes Produkt in den Tiegel zurückgebracht und nun bei einer Temperatur nicht über 240° das Anthracen und andere Begleiter abgeraucht. Bei hochprozentigem Karbazol sind hierzu 2 Stunden genügend

und längeres Erhitzen ist zu vermeiden. Der erkaltete Schmelzkuchen wird mit heißem Wasser zerrieben, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt, das ausgeschiedene Karbazol auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Das Produkt ist meistens dunkel gefärbt und muß mit Toluol gereinigt werden, wovon bei hochprozentigem Karbazol 600 bis 800 ccm zu nehmen sind. Die siedend heiße Toluollösung passiert ein Faltenfilter und wird mit einer kleinen, abgemessenen Menge Toluol nachgewaschen. Aus der in der Regel bräunlichen Lösung krystallisiert nach 12-stündigem Stehen bei 14 bis 18° ein Teil des Karbazols heraus, wird auf einer Filterscheibe abgesaugt, getrocknet und gewogen. Das Filtrat wird bei 17° geme[illegible] und das in ihm enthaltene Karbazol nach Bechis (Jahresber. 1879, S. [illegible] Löslichkeitstabelle, 100 ccm = 0,48 g Karbazol, berechnet. Dem [illegible]ßresultat sind als notwendige Korrektur noch 0,5 g Karbazol zuzu[illegible]

Eine titrimetrische [illegible]mung des Karbazols läßt sich nach W. Vaubel (Zsch. ang[illegible]em. 1891, S. 748) in der Weise ausführen, daß man in Eisessi[illegible]g mit eingestellter Kaliumbromatlösung unter Zusatz von Kaliumbr[illegible]bis zur erstmalig eintretenden, längere Zeit bleibenden Bromreakti[illegible]rt. Es ist dabei zu beachten, daß 2 Moleküle Brom für 1 Mol. [illegible] verbraucht werden, trotzdem (infolge Oxydation des Imidw[illegible] nur ein Monobromid entsteht.

Phenylnaphthylka[illegible]an nach Nickels (Chem. News 40, S. 270; 41, S. 52, 95 u. 117) spektroskopisch aus der benzolischen Lösung des Rohanthracens durch zwei schwarze, deutlich begrenzte Bänder zwischen den Linien F und G und ein drittes, noch stärker als G brechbares, erkannt werden.

Für die Bestimmung des Paraffins hat Allen (Commerc. Org. Analysis II, S. 259) folgendes Verfahren angegeben: 10 g Anthracen werden mit 200 g konzentrierter Schwefelsäure bis zur Lösung auf dem Wasserbad erhitzt; dabei scheiden sich erheblichere Mengen von Paraffin schon in Tröpfchen auf der Oberfläche aus. Die Lösung wird in 500 ccm Wasser gegossen und erkalten gelassen. Das Paraffin steigt an die Oberfläche und erstarrt nach dem Erkalten, so daß man es abnehmen, zwischen Fließpapier trocknen und wiegen kann.

F. Heusler und E. Herde (Zsch. ang. Chem. 1895, S. 253) geben 2 g Rohanthracen in ein Kölbchen von 150 ccm Inhalt und übergießen dasselbe anfangs tropfenweise unter Kühlung durch Eiswasser mit 25 ccm rauchender Salpetersäure. Nach dem Eintragen der rauchenden Salpetersäure wird noch bis zur vollendeten Lösung des Anthracens digeriert, dann zur Verflüssigung des Paraffins kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und, nachdem sich letzteres in Tröpfchen vereinigt hat, nach

dem Erkalten durch ein kleines Asbestfilter die saure Flüssigkeit abgesogen. Das zurückbleibende Paraffin wird so lange mit rauchender Salpetersäure ausgewaschen, bis das Filtrat beim Verdünnen mit Wasser sich nicht mehr trübt. Nach dem Auswaschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion spült man das Paraffin zunächst mit warmem Alkohol in eine kleine, gewogene Porzellanschale und wäscht das Filter mit Äther in einen Reagierzylinder nach. Der Alkohol wird auf dem Wasserbad verdunstet, dann die ätherische Waschflüssigkeit hinzugefügt und der Äther freiwillig verdunsten gelassen. Nach halbstündigem Trocknen des Paraffins bei 105—110° bestimmt man dessen Menge durch eine erneute Wägung der Schale.

Nach Kraemer und Spilker (Muspratt, 4. Aufl., 8, S. 70) verfährt man aber am besten folgendermaßen: 10 g des sehr fein verriebenen Anthracens werden in einem mit Marke versehenen Kolben von 100 ccm mit etwa 70 ccm Äther längere Zeit geschüttelt, dann wird bis zur Marke mit Äther aufgefüllt, gemischt und zum Absitzen bei Seite gestellt. 50 ccm der klaren Lösung bringt man mittels einer Pipette in eine Porzellanschale, läßt den Äther verdampfen und trocknet den Rückstand eine halbe Stunde lang bei 100°. Nach dem Erkalten zerreibt man den Rückstand in der Schale möglichst fein, fügt 8 ccm rauchende Schwefelsäure mit 20 Proz. Anhydrid hinzu, mischt gut und erhitzt, indem man die Schale mit einem Uhrglase bedeckt hält, drei Stunden lang unter häufigem Umrühren auf 100°. Der Inhalt der Schale wird mit 500 ccm heißem Wasser in ein Becherglas gespült, nach dem Erkalten durch ein feuchtes Filter filtriert und Becherglas und Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis Chlorbaryum im Filtrat keine Trübung mehr erzeugt.

Man läßt das Filter gut abtropfen, feuchtet es mit absolutem Alkohol gut an und wäscht das Paraffin durch Aufgießen von Äther durch das Filter in eine gewogene Schale, bis einige Tropfen des abfließenden Äthers beim Verdunsten keinen festen Rückstand mehr hinterlassen. Auch aus dem Becherglase entfernt man die letzten Spuren des Paraffins mittels Äthers.

Die ätherische Lösung wird in mäßiger Wärme verdunstet, der Rückstand alsdann bei 105° eine halbe Stunde lang getrocknet und als Paraffin gewogen.

Zur raschen Identifizierung der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers und aromatischer Kohlenwasserstoffe überhaupt kann man sich nach E. Lippmann und J. Pollak (Monatsh. Chem. 1902, S. 670) der Farbenreaktion bedienen, welche dieselben beim Suspendieren in konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz von Benzalchlorid in der Kälte geben. Es färben die Schwefelsäure

Anthracen	malachitgrün,
Naphthalin	magenta,
*Benzol	hellgelb,
*Toluol	hellgelb,
*Xylol	orange,
Phenanthren	karmin,
Triphenylmethan	blaßgelb,
Picen	olivengrün, nach einiger Zeit.
Diphenylmethan	backsteinrot,
Stilben	blaugrün,
*Pseudocumol	orangerot,
*Cymol	orange,
Pyren	smaragdgrün, später tiefblau,
Acenaphthen	dunkelblau,
Dibenzylanthracen	gelblichgrün,
Chrysen	hellgelb, dann hellgrün, später dunkelgrün.

Die mit * versehenen Kohlenwasserstoffe geben die Reaktion auch ohne Zusatz von Benzalchlorid.

4. Karbolsäure und Karbolsäurepräparate.

Der Begriff „Karbolsäure" ist in der chemischen Industrie keineswegs ein feststehender und nur für ein bestimmtes chemisches Individuum gebräuchlicher. Als Karbolsäure bezeichnet man nicht allein das Phenol, $C_6H_5 . OH$, im Zustande höchster Reinheit, sondern auch die Kresole, oder Gemische derselben mit Phenol, ja selbst ganz rohe Teeröle, welche nur einen gewissen Prozentsatz dieser Gemische in rohestem Zustand enthalten. Im nachstehenden besprechen wir erst das Phenol, dann das Kresol und im Anschluß an dieselben die Karbolsäurepräparate, worunter wir nicht allein die rohen Teeröle, sondern auch sämtliche phenol- und kresolhaltigen Produkte verstehen, welche der Gegenstand technischer Herstellung geworden sind. Die vorgeschlagenen analytischen Methoden sind sehr zahlreich; wir benutzen dieselben nur insoweit, als sie für die Technik von Wert sind und sich der Anwendung in derselben zu erfreuen haben. Bezüglich der Literatur verweisen wir auf die Werke von H. Köhler: „Karbolsäure und Karbolsäurepräparate" (Berlin 1891, Jul. Springer), sowie von G. Lunge und H. Köhler: „Die Industrie des Steinkohlenteers" (Braunschweig 1900, Friedrich Vieweg und Sohn).

a) Phenol. Qualitativer Nachweis. Die sicherste Reaktion auf Karbolsäure ist bekanntlich Landolts (Ber. d. d. chem. Ges. **4**, S. 770) Tribromphenolreaktion. Grenzen der Empfindlichkeit: 1 : 44000

noch sofortige, sehr deutliche Trübung; 1 : 60000 deutliche Trübung nach 24 Stunden. (Thymol gibt bei 1 : 60000 mit Bromwasser noch eine sofortige Trübung, ist also noch empfindlicher gegen Brom als Karbolsäure.)

Anilin und ähnliche Körper geben gleichfalls eine Fällung mit Bromwasser. Man kann dieselben indessen leicht von Phenol unterscheiden, wenn man den ausgewaschenen Niederschlag von Tribromphenol in einem Probierröhrchen mit Wasser übergießt, etwas Natriumamalgam zufügt und schwach erwärmt. Gießt man dann die Flüssigkeit in ein Schälchen und säuert mit Schwefelsäure an, so tritt der charakteristische Geruch des Phenols hervor, und wenn seine Menge nicht zu klein ist, so scheidet es sich in kleinen Tröpfchen aus.

Zuverlässig ist auch die Liebermannsche Reaktion (Ber. d. d. chem. Ges. 7, S. 247). Durch eine Spur Wasser verflüssigtes Phenol, mit einer 6 Proz. Kaliumnitrit enthaltenden konzentrierten Schwefelsäure versetzt, färbt sich der Reihe nach braun, grün und königsblau. (Liebermannsche Phenolfarbstoffe.)

Die schärfste Reaktion mit Karbolsäure (Empfindlichkeitsgrenze 1 : 200000) gibt Millons Reagens (salpetrigsäurehaltiges Quecksilberoxydulnitrat), welches zu diesem Zwecke zuerst von Plugge (Zsch. analyt. Chem. 1872, S. 173) empfohlen wurde. W. Vaubel (Zsch. angew. Chem. 1900, S. 1125) hat den bei dieser Reaktion stattfindenden Vorgang eingehend studiert und ist zu folgenden, auch für die Ausführung derselben beachtenswerten Resultaten gelangt. Millons Reagens, hergestellt durch Lösen von 1 Tl. Quecksilber in 1 Tl. kalter rauchender Salpetersäure oder 1 Tl. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, wobei man zuletzt erwärmt, und Verdünnen der Lösung mit 2 Tl. destillierten Wassers, enthält neben etwas Salpetersäure in der Hauptsache Mercuronitrat und Stickoxyd, von dem vielleicht auch etwas infolge der Oxydation durch den Luftsauerstoff in Stickstoffdioxyd übergegangen ist. Für das Eintreten der Reaktion sind diese beiden Gase unbedingt erforderlich und es ist daher bei der Herstellung des Reagens ein starkes Erwärmen zu vermeiden, wodurch sie leicht ausgetrieben werden könnten. Die Untersuchung des Millonschen Körpers macht es wahrscheinlich, daß seine Bildung nach folgenden beiden Gleichungen erfolgt:

$$a)\quad C_6H_5 . OH + HNO_2 = C_6H_4\begin{array}{l}\diagup NO\\ \diagdown OH\end{array} + H_2O$$

$$b)\quad C_6H_4\begin{array}{l}\diagup NO\\ \diagdown OH\end{array} + 4\,Hg\,NO_3 + 3\,NO + 3\,C_6H_5\,OH$$

$$= HO . N \equiv \left\{\begin{array}{lcr} — N — & NC_6H_4\,O & \\ | & & | \\ O & ——— & Hg \end{array}\right\}_4 + 3\,NO_2 + 3\,H_2O.$$

Bei Di-o- und Di-m-substituierten Phenolen tritt die Reaktion nicht ein; von den Naphtholen liefert nur das β-Naphthol ein ähnliches Produkt, während die übrigen Naphtholderivate nur Nitrosoverbindungen gaben.

Almén (Pharm. Journ. Trans. 7, S. 812) versetzt 20 ccm der zu prüfenden Lösung mit 5—10 Tropfen Millons Reagens, kocht und beseitigt die gewöhnlich entstehende gelbrote Trübung von basischem Salz vorsichtig mit Salpetersäure. Die eintretende prächtigrote Färbung der Flüssigkeit wird nach kurzer Zeit noch intensiver. Leider gibt Salizylsäure dieselbe Reaktion. Um neben letzterer Karbolsäure nachzuweisen, fügt man zur Flüssigkeit etwas Ammoniak und Natriumhypochlorit. Es gelingt so, noch $^1/_{50000}$ Phenol durch eine (in diesem letzteren Falle erst nach 24 Stunden eintretende) Blaufärbung nachzuweisen.

Endemann (Zsch. analyt. Chem. 1901, **40**, S. 667) verdampft eine Lösung von Formaldehyd (Formalin) mit Phenol nahezu zur Trockne und versetzt mit einem wasserentziehenden Mittel, wie konzentrierte Schwefelsäure, wodurch gefärbte, wahrscheinlich der Triphenylmethanreihe angehörige Produkte entstehen, deren Farbe je nach dem Phenol verschieden ist.

Andere Reaktionen, wie z. B. Runges Fichtenspan- und Eisenchloridreaktion, Raupenstrauchs Chloroformreaktion etc. sind, als auch anderen Substanzen zukommend, als wenig zuverlässig erkannt worden. Über erstere vergl. O. Hesse (Liebigs Annal. 1876, **182**, S. 161).

Prüfung und Bestimmung. Die reine Karbolsäure kommt in krystallisierter und flüssiger Form in den Handel. Im reinsten Zustand darf sie nicht unter 42° C. schmelzen, muß in 15 Teilen Wasser vollkommen klar löslich und beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein. Technisch reine Ware zeigt einen niedrigeren Schmelzpunkt, 35—38°, und beansprucht zur Lösung meistens 20 Teile Wasser. Schon geringe Verunreinigungen mit Kresol drücken Schmelzpunkt und Löslichkeit bedeutend herab. Ebenso erniedrigt ein Wassergehalt den Schmelzpunkt. Als weitere Verunreinigung treten zuweilen geringere Mengen Naphthalin auf. Flüssige, chemisch reine Karbolsäure des Handels enthält etwa 10 Proz. Wasser, welches zur Verflüssigung der Krystalle erforderlich ist.

Zum Nachweis kleiner Mengen von o-Kresol (m- und p-Kresol kommen kaum darin vor) im Krystallphenol besitzen wir ein zuverlässiges Verfahren leider nicht. Einen etwaigen Wassergehalt kann man durch Destillation nachweisen, wobei das Wasser zuerst übergeht; seine Menge erfährt man aus der Differenz bei der Bestimmung der Karbolsäure. L. Storch (Ber. d. d. chem. Ges. 27, Ref. S. 90) hat zur gleichzeitigen Bestimmung eines Gehaltes an o-Kresol und Wasser im

krystallisierten Phenol ein kryoskopisches Verfahren vorgeschlagen. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, welche o-Kresol in Phenol hervorbringt, ergab sich zu 62,7, diejenige des Wassers in Phenol beträgt 67. Bestimmt man nun zuerst den Erstarrungspunkt des Phenols, entwässert durch Destillation und bestimmt abermals den Gefrierpunkt, so sind die Anhaltspunkte zur Berechnung der Menge der beiden Verunreinigungen gegeben.

Die annähernde Bestimmung des Wassergehalts der verflüssigten Karbolsäure gestattet mit ziemlicher Genauigkeit ein Verfahren von Vulpius (Pharm. Ztg. **29**, S. 727). Dasselbe beruht darauf, daß wasserfreies Phenol sich mit Schwefelkohlenstoff zu einer klaren Flüssigkeit mischt, während wasserhaltiges darin eine Trübung hervorruft, zu deren völliger Klärung man desto mehr Säure gebraucht, je wasserhaltiger dieselbe ist. Vulpius fügt zu 10 ccm in einem verschließbaren Mischzylinder befindlichen Schwefelkohlenstoffs so lange bei genau 20° verflüssigte Karbolsäure, bis beim Umschütteln die Trübung sich völlig aufgehellt hat. Es bedürfen hierbei 10 ccm Schwefelkohlenstoff von einer Karbolsäure aus

Tl. Phenol	Tl. Wasser	ccm bei 20°
100	5	1·8
100	10	7·0
100	12	10·0
100	14	15·0
100	16	22·5
100	18	37·5
100	20	53·0
100	25	90·0

Will man sich darüber vergewissern, ob die Verflüssigung der Karbolsäure durch den Gehalt an Wasser oder an Homologen des Phenols verursacht ist, so ermittelt man den Wassergehalt durch Destillation. Th. Salzer (Fischers Jahresber. 1891, S. 593) hat zu diesem Zweck gleichfalls eine einfache Probe angegeben. 10 ccm der verflüssigten Karbolsäure dürfen von 2,3 ccm Wasser nicht bleibend getrübt werden; bei weiterem Zusatz weniger Tropfen Wassers soll eine trübe Mischung entstehen, welche dann mit nicht weniger als 135 ccm und mit nicht mehr als 140 ccm Wasser eine klare Lösung geben muß. Als weiteres Verflüssigungsmittel für krystallisierte Karbolsäure kommt das Glyzerin (in manchen pharmazeutischen Präparaten) in Betracht. Ein Nachweis und die Bestimmung desselben kann nach den an anderem Orte in diesem Werke gegebenen, speziellen Methoden erfolgen.

Ein etwaiger Gehalt der Karbolsäure an Naphthalin kann durch Extraktion mit verdünnter Natronlauge nachgewiesen werden; zur quantitativen Bestimmung nimmt man am besten die Naphthalinausscheidung mit Äther auf und bestimmt nach Verflüchtigung des letzteren das Naphthalin durch eine Wägung oder besser maßanalytisch mit Pikrinsäure, wie bereits angegeben.

Zur quantitativen Bestimmung des Phenols bedient man sich entweder der Methode von Koppeschaar (Zsch. analyt. Chem. 1876, S. 233), welche auf Landolts Tribromphenolreaktion beruht, oder des Verfahrens von Messinger und Vortmann (Ber. d. d. chem. Ges. 1890, S. 2753), welche beide gleich genaue Resultate liefern. Statt des Bromwassers bedient sich Koppeschaar einer Lösung von Bromnatrium und bromsaurem Natrium, welche bei Gegenwart von Salzsäure Brom abgibt:

$$5\,NaBr + NaBrO_3 + 6\,HCl = 6\,Br + 3\,H_2O + 6\,NaCl.$$

Zur Ausführung der Analyse hat man sich folgende Lösungen bereit zu halten:

a) Eine Lösung von Natriumthiosulfat, die in Volumstärke gleich ist einer 5 g Jod im Liter enthaltenden Jodlösung.

b) Eine Lösung von 125 g Jodkalium im Liter.

c) Eine Lösung von $5\,NaBr + NaBrO_3$ von solcher Stärke, daß 50 ccm, vermischt mit 10 ccm der eben erwähnten Jodkaliumlösung und zersetzt durch 5 ccm konzentrierte Salzsäure, nach Verdünnung mit ungefähr 100 ccm Wasser 86 bis 95 ccm von der Natriumthiosulfatlösung gebrauchen.

Das Gemenge von Bromid und Bromat wird durch Zersetzen einer ziemlich reinen Ätznatronlauge mit überschüssigem Brom, Abdampfen zur Trockene und Zerreiben des Rückstandes erhalten. Man löst hiervon etwa 9 g in 100 ccm Wasser und verdünnt in der Regel zu starke Lösungen nach vorgenommener Gehaltsermittelung auf die richtige Stärke.

d) Eine filtrierte Lösung von Stärkemehl.

Zur Ausführung der Bestimmung wägt man 4 g (bei sehr phenolarmen Proben ein Vielfaches hiervon unter Beobachtung der alsdann nötigen Korrektur des Analysenresultates) ab und löst zu 1 l, wovon man 25 ccm klare Lösung [entsprechend 0,1 g ursprüngliche Substanz[1])] in eine etwa 250 ccm fassende Flasche mit gut eingeschliffenem Stopfen bringt, läßt 100 ccm der Lösung des Gemenges von Bromid und Bromat hinzufließen, fügt endlich 5 ccm konzentrierte Salzsäure zu, verschließt

[1]) Auch wenn man bei phenolarmen Proben ein Vielfaches von 4 Gramm abwägt, darf in 25 ccm schließlich zum Filtrieren verwendeter Flüssigkeit nicht mehr als 0,1 g reines Phenol vorhanden sein.

und schüttelt. Nach einer Viertelstunde öffnet man die Flasche, läßt schnell 10 ccm Jodkaliumlösung einfließen, verschließt und schüttelt wieder. Hierauf bestimmt man das ausgeschiedene Jod unter Zusatz von Stärkelösung gegen das Ende der Operation mit der Natriumthiosulfatlösung.

Hat man sich hinsichtlich der Titerstellungen und Ausführung der Titrationen genau an die angegebenen Maß- und Gewichtsverhältnisse gehalten, so findet man die Prozente Phenol in der untersuchten Probe durch die Formel:

$$(2\,a - b) \,.\, 0{,}61753,$$

worin a die Anzahl zur Bestimmung des Bromgehaltes der Lösung des Bromat- und Bromidgemisches verbrauchter Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung und b die Anzahl Kubikzentimeter, welche dem Über schusse an Brom bei der Probe entsprechen, bezeichnet.

Es sei hier auch die von Beckurts (Arch. Pharm. **24**, S. 561) empfohlene Modifikation der eben besprochenen Koppeschaarschen Methode unter Anwendung der von K. Seubert (Arch. Pharm. **18**, S. 321) vorgeschlagenen Lösungen erwähnt. Letztere sind: eine $^1/_{20}$ Normalbromkaliumlösung (5,939 g BrK im Liter), $^1/_{1000}$ Normalkaliumbromatlösung (1,6666 g im Liter), $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung und eine Jodkaliumlösung von 125 g im Liter.

In eine mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche bringt man 25—30 ccm Phenollösung (1 : 1000), je 50 ccm der volumetrischen Bromid- und Bromatlösung, 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und schüttelt kräftig durch. Nach 10—15 Minuten fügt man 10 ccm Jodkaliumlösung hinzu und titriert das Jod mit $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung (1 ccm der letzteren = 0,008 g Brom, welche 0,00156 g Phenol in Tribromphenol überführen).

Die Methode von Messinger und Vortmann beruht auf der Einwirkung von Jod auf alkalische Phenollösungen, wobei auf 1 Molekül Phenol 6 Atome Jod gebraucht werden. Man hat also einfach das überschüssig zugesetzte Jod nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zurückzutitrieren, um die vorhandene Menge Phenol ermitteln zu können.

2—3 g des Phenols werden in nitritfreiem Natron gelöst, so daß auf 1 Molekül Phenol mindestens 3 Moleküle Natron kommen. Hierauf verdünnt man die Lösung auf 250 oder 500 ccm, erwärmt 5 oder 10 genau abgemessene ccm derselben in einem Kölbchen auf etwa 60°, läßt $^1/_{10}$ N.-Jodlösung bis zur starken Gelbfärbung der Flüssigkeit hinzufließen und schüttelt, worauf ein hochrot gefärbter Niederschlag entsteht. Die erkaltete Flüssigkeit verdünnt man nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure auf 250 oder 500 ccm und titriert 100 ccm des Filtrates mit $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück.

Da auf 1 Molekül Phenol 6 Atome Jod kommen, so hat man das verbrauchte Jod mit $\frac{94,04}{761,10}$ oder mit 0,12356 zu multiplizieren, um die Menge reinen Phenols zu erfahren. Die Methode ist genau, aber ebenso wie diejenige von Koppeschaar nur für Lösungen von reinem Phenol, nicht für Gemenge desselben mit Homologen oder Oxysäuren anwendbar.

Statt des Bromwassers oder der Koppeschaarschen und Seubertschen Lösungen empfiehlt F. Telle (Journ. Pharm. Chim. 1901, 14, [7], S. 289) eine eingestellte Lösung von Natriumhypochlorit, erhalten durch Verdünnen der käuflichen Lösung (35 ccm auf 1 Liter), welche zu einer sauren Lösung von Bromkalium gegeben wird.

Die alkalimetrische Methode von R. Bader (Zsch. analyt. Chem. 1892, S. 58) und die titrimetrische Permanganatmethode von J. F. Tocher (Pharm. Journ. 66, S. 360) seien hier nur erwähnt.

b) Kresole. Das Teerkresol ist ein Gemisch der drei isomeren Kresole in wechselnden Verhältnissen, unter denen das Metakresol vorherrscht. Infolge der geringen Siedepunktsdifferenzen:

o-Kresol	188°
m- -	200°
p- -	199,5°

gelingt ihre Trennung nicht mehr auf dem Wege der fraktionierten Destillation, durch welche sich allenfalls noch das o-Kresol durch vielfache Destillationen in einigermaßen reinem Zustand erhalten läßt. Da aber sein Siedepunkt wieder mit dem des Phenols (182°) unmittelbar benachbart ist, so finden sich im Teerkresol („Trikresol") auch kleine Mengen von diesem.

Das Mischungsverhältnis der drei isomeren Kresole im Teerkresol ist nach Ihle (Journ. prakt. Chem. (2) 14, S. 451), Tiemann und Schotten (Ber. d. d. chem. Ges. 11, S. 768) und K. E. Schulze (Ibid. 20, S. 410) ein verschiedenes; letzterer fand darin

m-Kreosol etwa	40	Proz.
o- - -	35	-
p- - -	25	-

Die Löslichkeit der verschiedenen Kresole im Wasser fand M. Gruber (Arch. Hyg. 17, S. 618) bei gewöhnlicher Temperatur

für reines o-Kresol zu	2,50	Volumproz.
- - m- - -	0,53	-
- - p- - -	1,80	-
für Kresolgemisch aus Toluidin	2,20	Volumproz.
- - - Teeröl	2,55	-

Andrerseits vermag das wasserfreie Trikresolgemisch des Steinkohlenteers 5 Proz. Wasser aufzunehmen (vergl. Muter, Chem. Centralbl. 1890, a, S. 840).

An Verunreinigungen können darin vorkommen: Phenol, Wasser und Kohlenwasserstoffe. Ersteres ist für die meisten Zwecke kaum als Verunreinigung anzusehen; wie seine Menge annähernd bestimmt werden kann, werden wir im folgenden sehen. Einen Gehalt an Wasser findet man wie beim Phenol durch Destillation. J. Muter (Chem. Centralbl. 1890, a, S. 840) gibt zu seinem raschen Nachweis folgendes Verfahren: Man schüttelt im kalibrierten Rohr eine abgemessene Menge mit 3 Volumen einer gesättigten Kochsalzlösung. Dabei nimmt das Volumen des wasserfreien Kresols um etwa 5 Proz. zu, das des mit Wasser bereits gesättigten bleibt unverändert. Kohlenwasserstoffe (Naphthalin) findet man durch Extraktion des Kresols mit verdünnter Natronlauge, wie bereits besprochen.

Charakteristische Reaktionen zur Unterscheidung der Kresole vom Phenol gibt es nicht; es sind vielmehr alle Reaktionen des Phenols auch für die Kresole gültig. Am besten läßt sich noch die relativ schwere Löslichkeit der Kresole in Wasser in dieser Hinsicht verwerten. Allen (Lunge-Köhler, Ind. d. Steinkohlenteers, I, S. 299) gibt eine tabellarische Übersicht über das Verhalten des Kresols im Vergleich zu Phenol, auf die verwiesen werden muß.

Der Wert des Kresolgemischs des Handels (Trikresol) richtet sich bis heute nach seinem Gehalt an m-Kresol. Zur Bestimmung des m-Kresols haben sich daher verschiedene Methoden ausgebildet, von denen wir die in der Technik gebräuchlichen ausführlich besprechen. Das Verfahren von F. Raschig (Zsch. angew. Chem. 1900, S. 759) beruht auf der von diesem Forscher gefundenen Tatsache, daß beim Behandeln von m-Kresol in der Siedehitze mit einem Überschuß von Salpetersäure quantitativ Trinitrokresol gebildet wird, während o- und p-Kresol bei der gleichen Behandlung vollständig zu Oxalsäure verbrennen. Man hat sich bei der Ausführung der Bestimmung genau an die folgende Vorschrift zu halten, die unter allen Umständen allen Besonderheiten der Reaktion gerecht wird und in Tausenden von Einzelbestimmungen die gleichen, zuverlässigen Resultate ergeben hat. Genau 10 g des Kresolgemischs werden in einem kleinen Erlenmeyerschen Kolben abgewogen und mit 15 ccm gewöhnlicher Schwefelsäure von 66° Bé. gemischt. Der Kolben bleibt dann für eine Stunde in einem durch Dampf geheizten Trockenschrank stehen, worauf man seinen Inhalt in einen weithalsigen Kolben von 1 Liter Fassungsraum gießt und diesen durch Umschwenken unter der Wasserleitung abkühlt; dabei legt sich die in der Wärme dünnflüssige Sulfosäure als dicker Sirup an die Wände des Literkolbens.

Nunmehr gießt man in den Erlenmeyerschen Kolben, welcher zur Sulfurierung gedient hat, und dem noch geringe Mengen der Sulfosäure anhaften, zum Ausspülen derselben 90 ccm gewöhnliche 40-grädige Salpetersäure, schwenkt damit gut aus und gibt sodann diese ganze Menge Salpetersäure auf einmal in den Literkolben, schüttelt sofort kräftig, bis alle Sulfosäure gelöst ist, was ungefähr 20 Sekunden in Anspruch nehmen wird. Man stellt den Kolben sogleich unter den Abzug und nach Verlauf von 1 Minute tritt eine heftige Reaktion ein; der Inhalt des Kolbens kommt unter Ausstoßung roter Dämpfe in lebhaftes Kochen, worauf sich die Flüssigkeit plötzlich trübt. Es scheiden sich Öltropfen von Trinitro-m-Kresol aus, die sich am Boden sammeln, und nach Verlauf von 5 Minuten scheint die ganze Reaktion beendigt. Man läßt aber noch mindestens fernere 5 Minuten stehen, weil meistens noch eine geringere Nachnitrierung stattfindet; dann gießt man den ganzen Kolbeninhalt in eine Schale, die bereits 40 ccm Wasser enthält, und spült mit weiteren 40 ccm Wasser nach. Beim Mischen mit Wasser erstarrt das Öl unter Aufquellen und Entweichen nitroser Dämpfe zu einem Krystallbrei von Trinitro-m-Kresol. Dieser bleibt bis zum völligen Erkalten der Flüssigkeit mindestens 2 Stunden stehen, wird dann mit dem Pistill gut zerdrückt, auf ein, gegen ein anderes tariertes Filter gebracht und an der Saugpumpe abgesogen. Man wäscht mit 100 ccm Wasser nach, welche am besten durch einen, in eine feine Spitze ausgezogenen Trichter aufgegeben werden, und trocknet alsdann mit dem Filter im Dampfschrank bei 95—100°.

Wenn man genau nach der Vorschrift verfährt, erhält man unter allen Umständen stets auf 1 Proz. m-Kresol 1,74 Proz. Trinitro-m-Kresol, wie auch das Kresolgemisch zusammengesetzt sein möge. Selbst ein Gehalt bis zu 10 Proz. Phenol beeinflußt nicht die Genauigkeit, weil die daraus gebildete Pikrinsäure in Lösung bleibt; dagegen ist das Verfahren auf stark phenolhaltige Gemische, die aber im Handel nicht vorzukommen pflegen, nicht anwendbar. In ihnen verrät sich aber der Phenolgehalt schon durch seinen Siedepunkt und ferner dadurch, daß das Nitroprodukt im Trockenschrank bei 95—100° nicht fest bleibt, sondern zerfließt, oder wenigstens zu einem weichen Brei wird. Auch Xylenole, die schon häufiger im Kresol des Handels zu finden sind, verraten sich in derselben Weise: das Nitroprodukt zerfließt in der Wärme oder es will sogar in der Kälte nicht erstarren. Ein Kresol dagegen, welches in seiner allergrößten Menge zwischen 190 und 200° destilliert und demnach kaum Phenol oder Xylenole enthält, gibt stets einen hellgelben Krystallkuchen, dessen Gewicht, durch 1,74 dividiert, direkt den Gehalt an m-Kresol angibt, und zwar schwanken die Resultate nicht über ± 1 Prozent.

Die angewandte Salpetersäuremenge ist erheblich größer, als nötig wäre, um alles zu nitrieren und zu oxydieren, und man hat bei den Durchschnittskresolen von 35—60 Proz. m-Kresolgehalt auch schon mit 70 ccm Salpetersäure gute Resultate; aber in diesem Fall tritt die Reaktion häufig so schnell ein, daß man kaum Zeit hat, Sulfosäure und Salpetersäure gründlich zu mischen und den Kolben fortzustellen, und sogar schon Explosion des Kolbens stattgefunden hat. Man hat daher die vorgeschriebenen 90 ccm Salpetersäure beizubehalten, dieselbe auf einmal und möglichst rach in den Kolben zu geben und darauf zu achten, daß der Nitrierungskolben einen möglichst weiten Hals besitzt.

Ein ähnliches, aus Frankreich stammendes Verfahren wird nach F. Russig und G. Fortmann (Zsch. angew. Chem. 1901, S. 157) schon seit längerer Zeit im Laboratorium der Teerproduktenfabrik von Rud. Rütgers in Schwientochlowitz ausgeführt, das zwar nicht so einfach und rasch als die Methode von Raschig zu Ende geführt werden kann, dafür aber etwas höhere Resultate als diese, wahrscheinlich infolge vollkommener Nitrierung, gibt. Wie diese ist auch die französische Methode nicht ausführbar bei Kresolgemischen, welche über 10 Proz. Phenol oder Xylenole enthalten, was aber ihre Brauchbarkeit nicht beeinflußt, da eben in den zur Untersuchung gelangenden Betriebs- und Handelskresolen nicht viel Phenol und Xylenole enthalten sein sollen. Danach werden 50 g des Kresols in einem Erlenmeyerschen Kölbchen abgewogen und mit 125 g Schwefelsäure von 66° Bé. gemischt. Das Gemisch erwärmt sich dabei auf 60—70° C. und eine weitere Wärmezufuhr ist nicht nötig. Nach 1—2-stündigem Stehen erfolgt die Nitrierung der Sulfosäure in einem Apparat, welcher zweckmäßig aus einer tubulierten Glasretorte von etwa 1 l Fassung auf einem Sandbad besteht, deren Destillationsrohr unter Einschaltung einer Waschflasche mit einem gut ziehenden Abzug verbunden wird. Man füllt 400 ccm Salpetersäure von 40° Bé. in die Retorte, erwärmt auf 60° C. und entfernt darauf die Flamme. Auf den Tubulus setzt man vermittelst eines Gummistopfens einen zylindrisch geformten Tropftrichter ohne Hals, der so weit sein muß, daß man den Erlenmeyerkolben mit Inhalt rasch in denselben hineinstülpen kann, so daß er infolge des äußeren Luftdrucks gefüllt bleibt. In einer Gesamtdauer von ungefähr $1^1/_2$—2 Stunden läßt man alsdann die Sulfosäure in die heiße Salpetersäure eintropfen, wobei unter heftiger Entwickelung von Wärme und nitrosen Dämpfen vollkommene Nitrierung und Oxydation erfolgt. Ungefähr 20 Minuten nach beendigter Reaktion gießt man den Retorteninhalt in eine größere Porzellanschale, in der sich 200 ccm Wasser befinden, und spült mit weiteren 200 ccm Wasser nach. Man läßt bis zum folgenden Morgen stehen, zerdrückt den in der Schale befindlichen Kuchen und verfährt im übrigen, wie von Raschig

angegeben, nachdem man das Trinitrokresol auf einem gehärteten Saugfilter noch mit weiteren 200 ccm Wassers in feinem Strahl ausgewaschen hat.

50 g chemisch reines m-Kresol liefern auf diese Weise behandelt 87,8 g = 175,6 Proz. Trinitro-m-Kresol, während bei demselben Kresol nach Raschigs Methode nur 174,0 Proz. gefunden werden. Es wird Sache der Übereinkunft sein, nach welcher der beiden Methoden vorkommenden Falles die Bestimmung auszuführen ist.

Eine weitere Methode, die sich auf das bromtitrimetrische Verfahren von Ditz und Cedivoda (Zsch. angew. Chem. 1899, S. 873 u. 897) gründet, ist von Hugo Ditz (Zsch. angew. Chem. 1900, S. 1050) angegeben worden, ist aber nur bei vollständiger Abwesenheit von Phenol und Xylenolen ausführbar. Beachtenswert ist aber ein Vorschlag von Ditz, wonach es sich empfiehlt, bei Ausführung der Bestimmung nach einer der obigen Methoden den über 10 Proz. Phenol enthaltenden Kresolgemischen vor der Nitrierung entweder eine bestimmte Menge reines m-Kresol oder eine genügende Menge eines Kresolgemisches hinzuzufügen, welches frei von m-Kresol ist, um den Phenolgehalt eines solchen Kresolgemisches unter 10 Proz. herabzudrücken. Man vergleiche auch den Vorschlag von W. Vaubel (Zsch. angew. Chem. 1889, S. 1031).

Seltener wird der Fall vorliegen, daß man in einem Handelskresol alle drei Kresole nebeneinander zu bestimmen hat. Hier kann man nach Raschig (Zsch. angew. Chem. 1900, S. 759) durch eine sehr sorgfältige und oft wiederholte fraktionierte Destillation das bei 188° siedende o-Kresol vollständig abscheiden und erhält dann ein Destillat, das rund 60 Proz. m-Kresol neben 40 Proz. p-Kresol enthält; in diesem Destillat kann dann der Gehalt an m-Kresol nach der obigen Methode von Raschig bestimmt werden.

Eine Trennung des m-Kresols vom p-Kresol kann nach F. Raschig (D.R.P. 114795 vom 17. Dez. 1899) auch durch Behandeln der Sulfosäure im Dampfstrom bei 120—135° ausgeführt werden, wobei das m-Kresol abgespalten wird, während die p-Kresolsulfosäure intakt bleibt, oder nach R. Rütgers (D.R.P. 137584 vom 23. Nov. 1901) durch Behandeln des Gemisches mit einem Überschuß von wasserfreier Oxalsäure, wobei das p-Kresol als krystallinischer, saurer Oxalsäureester abgeschieden wird, während das m-Kresol der Ätherifikation nicht unterliegt. Auf die dahin zielenden Verfahren von P. Riehm (D.R.P. 53307) und L. Lederer (D.R.P. 79514) sei verwiesen.

c) Karbolsäurepräparate. Hiervon kommen in Betracht: Rohe Karbolsäure verschiedener Grädigkeit, Lösungen von Karbolsäure, Kresol oder Teerölen in Seife (Kreolin, Lysol, Sapokarbol etc.) und Desinfektionspulver. Für jede dieser Klassen hat man bei der Untersuchung auf besondere Weise zu verfahren. Zahlreich wie die Karbolsäurepräparate

selbst sind auch die analytischen Methoden, die zu ihrer Untersuchung in Vorschlag gebracht worden sind. Wir beschränken uns auf die Wiedergabe der zuverlässigsten für obige drei Kategorien. In den meisten Fällen wird es lediglich auf die Bestimmung des Desinfektionswertes derselben, d. h. des Gehalts an Phenolen ankommen, hinsichtlich dessen es feststeht, daß die Homologen des Phenols dieses sogar noch übertreffen. Eine Bestimmung des Gesamtgehaltes an Phenolen dürfte daher meistens genügen. Wo es darauf ankommt, die chemische Natur derselben zu ermitteln, wird man sich der beim Phenol und den Kresolen besprochenen Methoden zu bedienen haben, soweit die im nachfolgenden zu gebenden Verfahren hierauf keine Rücksicht nehmen.

a) Rohe Karbolsäure. Handelsware sind 15—20-proz., 25 bis 30-proz., 50—60-proz. und 90—100-proz. rohe Karbolsäure. Erstere ist ein karbolsäurehaltiges Destillat des Steinkohlenteers, letztere in der Regel ein Rückstand von der Destillation des Rohphenols, die Kresole und höhere Homologen enthaltend, die beiden dazwischen liegenden Sorten sind Mischungen der beiden genannten Produkte. Zuweilen ist die 90—100-proz. Ware auch rohe Karbolsäure aus leichten Teerölen und enthält neben dem eigentlichen Phenol auch dessen Homologe; durch Siedepunkt und Wassergehalt gibt eine Destillationsprobe hierüber Aufschluß.

Die von der deutschen Pharmakopöe vorgeschriebene Methode der Gehaltsbestimmung ist auch die in den Fabriken und im Handel übliche. Darnach werden 10 Vol. der rohen Karbolsäure mit 90 Vol. einer Natronlauge von 1,079 spezifischem Gewicht längere Zeit geschüttelt und nach vollendeter Scheidung und Klärung der Schichten die Menge des abgeschiedenen Öls als Nichtphenole in Rechnung gestellt. Die Phenolnatriumlösung wird darauf vom darüberstehenden Öl getrennt und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt; durch Zusatz von Kochsalz wird das noch in Lösung gebliebene Phenol ausgesalzen und das Volumen der abgeschiedenen, rohen, wasserhaltigen Karbolsäure abgelesen. Zusammen mit dem bestimmten Volumen der Nichtphenole soll es annähernd das Volumen der angewandten rohen Karbolsäure ergeben.

Die Methode ist nicht einwandsfrei, da die Lösung der Natriumphenolate nicht unbeträchtliche Mengen von Teerölen und Teerbasen zu lösen vermag, von denen die ersteren als Phenole gefunden werden, letztere aber beim Ansäuern der Lösung verschwinden und am Volumen der Nichtphenole fehlen. Genauer würde das Resultat ausfallen, wenn man die vom Öl getrennte Phenolnatronlösung vor dem Ansäuern so lange mit Wasserdampf abtreiben würde, als mit dem Destillat noch ölige Bestandteile übergehen, welche man sammeln und mit den Nichtphenolen vereinigen könnte. Die Menge des in der Salzlösung zurück-

bleibenden Phenols kompensiert sich ungefähr mit dem Wassergehalt des ausgeschiedenen Phenols. In ähnlicher Weise führt G. Schacherl (Zsch. d. öst. Apoth.-Ver. 1892, 30, S. 794; Chem.-Ztg. 1892 Rep. S. 365; Zsch. analyt. Chem. 1901, 40 [9], S. 615) die Bestimmung in der Tat auch aus.

Die Bromtitrationsmethode Koppeschaars läßt sich natürlich auf die Kresole nicht anwenden, weil diese weniger Brom binden als das Phenol selbst. Gleichwohl hat Tóth (Zsch. d. öst. Apoth.-Ver. 1884, 23, S. 1) eine Modifikation gegeben, die indessen von Thurnauer und Stockmeier (Chem.-Ztg. 1893, S. 119 u. 131) verworfen und so umgearbeitet worden ist, daß eine Bestimmung des Phenols, Kresols etc. nach derselben mit Leichtigkeit in ca. 1/2 Stunde ausführbar ist. Es werden bei sog. 60-proz. roher Karbolsäure 1,5—2 g, bei 100-proz. ca. 1 g in kleinen Kölbchen mit dem 3 fachen Volumen 30-proz. Kalilauge während 5 bis 10 Minuten anhaltend geschüttelt. Hierauf wird auf 1 l verdünnt, wodurch sich die emulgierten Kohlenwasserstoffe sehr schön am Boden oder an der Oberfläche teils in fester, teils in flüssiger Form abscheiden. Von der wässerigen Flüssigkeit werden alsdann etwas über 100 ccm abfiltriert. Je 50 ccm des so gewonnenen wasserklaren Filtrats werden im Stöpselglase mit 100 ccm Bromlösung (2,517 g Natriumbromat und 9—10 g Natriumbromid in 1 l) und 5 ccm rauchender Salzsäure nach 10 Minuten langem Stehen mit 15 ccm 12,5-proz. Jodkaliumlösung versetzt und mit einer Lösung von Natriumthiosulfat von bestimmtem Gehalte (12—13 g in 1 l) titriert. Am Schlusse der Titration empfiehlt es sich, neben der Stärkelösung einige Tropfen reines Chloroform hinzuzufügen, weil andernfalls die zusammengeballten Tribromphenole etwas Jod einschließen. Die nach der vorstehenden Modifikation gewonnenen Resultate stimmen befriedigend mit der nach der ursprünglichen Tóthschen Methode erhaltenen überein.

Es beanspruchen nun:

100 g	Phenol	= 510,63 g	
100 -	Kresol	= 444,44 -	
100 -	Xylenol	= 393,44 -	Brom etc.

Je größer also der Gehalt der betreffenden Rohkarbolsäure an Homologen des Phenols ist, desto ungünstiger wird das Resultat der Analyse ausfallen, was um so unrichtiger erscheint, da den Homologen des Phenols, besonders den Kresolen, mindestens die gleiche Desinfektionskraft zukommt, wie diesem selbst. Man kann diesen Fehler ausgleichen, wenn man den gefundenen Bromwert mit dem Faktor $\frac{510,63}{x}$, worin x die durch Titration bestimmte Bromzahl bedeutet, multipliziert.

Auch das Verhältnis, in welchem die einzelnen Bestandteile der Rohkarbolsäure zueinander stehen, läßt sich nach dieser Methode bestimmen, wenn man die alkalische Phenollösung durch Ausäthern von Kohlenwasserstoffen befreit, bevor man dieselbe mit Säure zersetzt, die abgeschiedenen Phenole nach Siedepunkten fraktioniert und im übrigen verfährt, wie vorher unter Kresol angegeben.

Nach C. E. Smith (Am. Journ. Pharm. 1898, S. 369; Chem.-Ztg. 1898, S. 230.) stellt man sich Vergleichsgemische aus Phenol mit Kresol und indifferenten Kohlenwasserstoffen her, um das relative Mischungsverhältnis in den zu prüfenden rohen Karbolsäuren annähernd bestimmen zu können. Das Tribromphenol scheidet sich als sehr voluminöser flockiger Niederschlag aus, der die Flüssigkeit völlig klar läßt, während die Tribromkresole sich zum Teil suspendiert erhalten und dadurch der Flüssigkeit ein milchiges Aussehen verleihen, zum Teil aber auch sich in kleinen bräunlichen Kügelchen ausscheiden, die nur wenig Raum einnehmen. Schon am Aussehen des Niederschlages läßt sich erkennen, ob die Probe vorwiegend Phenole oder Kresole enthält. Zur Prüfung selbst gibt man 1 g der Probe in eine nahezu mit Wasser gefüllte Flasche von 100 ccm Inhalt, schüttelt kräftig durch, füllt bis zur Marke auf und mischt. Zu 2 ccm der, wenn nötig, filtrierten Lösung gibt man in einen 100 ccm-Zylinder 10 ccm Wasser, 12 ccm $^1/_{10}$N.-Bromlösung und 2 ccm konzentrierter Salzsäure, schließt sofort den Zylinder mittels Glasstopfens und schüttelt gelegentlich während einer halben Stunde. Nun fügt man 2 ccm eingestellte Jodkaliumlösung hinzu, schließt schnell wieder, schüttelt gut durch und titriert mit $^1/_{10}$N.-Thiosulfatlösung auf farblos. Bei reichlichem Kresolgehalt der Probe wird die Flüssigkeit nach kurzer Zeit wieder gelb. Man muß daher so lange Thiosulfat zusetzen, bis die Flüssigkeit nach dem letzten Zusatz und längerem Schütteln farblos bleibt. Die erforderliche Anzahl ccm gibt, von 12 subtrahiert, die Anzahl ccm $^1/_{10}$N.-Bromlösung, welche von 0,02 g der Probe verbraucht wird.

Zur Berechnung des Resultats dient die folgende kleine Tabelle, welche das Volumen der $^1/_{10}$N.-Bromlösung angibt, welche 0,02 g von Proben mit 85 Proz. Phenol und Kresolen in verschiedenen Verhältnissen und 15 Proz. Teeröle erfordern:

Hauptsächlich Phenol	11,00 ccm
75 Proz. Phenol, 25 Proz. Kresol	10,65 -
50 - - 50 - -	10,30 -
25 - - 75 - -	9,95 -
Hauptsächlich Kresol	9,60 -

Zeigt beispielsweise der Bromniederschlag an, daß Phenol und Kresol ungefähr in gleichem Verhältnis anwesend sind, und wurden 10,7 ccm

Bromlösung verbraucht, so enthielt die Probe $\frac{10,7 \times 85}{10,3} = 88$ Proz. Phenol und Kresol.

Auf eine weitere Methode von Michonneau (Journ. Pharm. Chim. 17 [4], S. 161) sei verwiesen.

β) Karbolsäure- und Teerölseifenlösungen. Hierher gehören Sapokarbol, Lysol, Kreolin, Karbolseife und ähnliche Präparate. Ihre Untersuchung kann wegen Anwesenheit der Fettsäuren nicht nach einer der obigen Methoden erfolgen; man hat vielmehr im Prinzip eine Gruppentrennung von Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Fettsäuren durchzuführen.

Die von Allen (The Analyst 1886, 11, S. 103), Th. Weyl (Ber. d. d. chem. Ges. 1889, S. 138), Bodländer (Reichs-Med.-Anz. 1888, No. 10 u. 11), Otto und Bekkurts (Pharm. Zentralh. 1889, S. 227), Pfrenger (Arch. Pharm. 1890, S. 701), Helbing und Passmore (Pharm. Zentralh. 1892, S. 507), Engler und Dieckhoff (Arch. Pharm. 1892, S. 589), W. Reuss (Pharm. Ztg. 1894, No. 60), H. Fresenius und Makin (Zsch. analyt. Chem. 1896, S. 325) und Spalteholz (Ibid. 1898, S. 58) angegebenen Methoden sollen hier nur erwähnt werden, da dieselben, wie Ditz und Clauser (Chem.-Ztg. 1898, S. 732) gezeigt haben, keine zuverlässigen Resultate ergeben. Die Fehler derselben liegen zum Teil in dem Wesen der Methoden selbst, zum Teil aber auch in der Schwierigkeit der technischen Durchführung der bestehenden Vorschriften.

Ditz und Clauser geben daher für die Analyse des Lysols folgendes Verfahren an, das sich prinzipiell auch auf alle Gemische von Phenolen mit Fettsäuren irgend welcher Art oder deren Salzen (Seifen) anwenden läßt. 5 g Lysol werden in 100 ccm lauwarmem Wasser gelöst und zur vollständigen Bildung der Phenolalkalien 20—30 ccm 10-proz. Natronlauge zugesetzt. Man schüttelt hierauf zur Entfernung der Kohlenwasserstoffe zwei- bis dreimal mit Äther aus. Um den Äther von eventuell in Lösung gegangenen geringen Mengen von Phenolalkali zu befreien, wäscht man ihn durch Schütteln mit ganz verdünnter Natronlauge nach, die man der Hauptmenge der Phenolate zusetzt. Die ätherischen Auszüge werden vereinigt, einige Zeit über etwas wasserfreier Pottasche getrocknet, davon abgegossen, nachgespült und der Äther vorsichtigt verdampft, der Rückstand über Schwefelsäure vorsichtig bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die mit Äther ausgeschüttelte Lösung wird zur Vertreibung des Äthers auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt und mit Salzsäure neutralisiert, was an der beginnenden Trübung unschwer zu erkennen ist, und darauf im erkalteten Zustand mit einem Überschuß von Chlorbaryum und einer dem Kresolgehalt ungefähr gleichen Menge von

itriertem Barytwasser versetzt. Die Fällung des Baryumoleats hat vegen der sonst unerfreulichen Form des Niederschlags in der Kälte zu geschehen. Nach kurzem Rühren filtriert man rasch, um die Zerlegung ler Kresolate durch die Kohlensäure der Luft, sowie das Trübewerden les Filtrats durch ausgeschiedenen kohlensauren Baryt zu verhüten, und väscht zuerst mit barythaltigem Wasser, darauf mit kaltem und schließich mit heißem, reinem Wasser nach. Zum Schluß spült man den Niederschlag zweckmäßig in das Becherglas, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, zerlegt das Baryumoleat mit Salzsäure, filtriert über las bereits benutzte Filter und verfährt weiter nach einer der bereits bekannten Methoden.

Die von Fettsäuren befreiten Kresole befinden sich quantitativ im Filtrat und können nach dem Ansäuern und Extrahieren mit Äther gewichtsanalytisch bestimmt werden. Genauer ist es aber, das angesäuerte Filtrat auf ein bestimmtes Volumen zu bringen und nach Koppeschaar bromtitrimetrisch wiederholt zu bestimmen, um einen Mittelwert zu erlangen; man erfährt so zunächst die Brommenge, welche den Gesamtphenolen entspricht. Infolge der unbekannten Zusammensetzung dieses Gemisches und der verschiedenen Bromadditionsvermögen von Phenolen und Kresolen wird als Hilfsbestimmung das Bromadditionsvermögen einer bestimmt gewogenen Menge des Gemisches eruiert. Zur Ausführung dieser Bestimmung wird eine beliebige Menge der Lösung der Phenole nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und 2—3-stündigem Trocknen bei 100—110° das zurückbleibende Phenolgemisch gewogen. Ein Verlust an Phenolen ist vollkommen irrelevant und für das Resultat gänzlich belanglos. Die so erhaltene wasserfreie Phenolmischung wird nun in Natronlauge oder Barytwasser gelöst, wie früher beschrieben, auf ein bestimmtes Volumen gebracht, aliquote Teile nach Koppeschaar titriert und auf die Gesamtmenge umgerechnet. Man erhält nun Prozente Phenole aus der Gleichung

$$\text{Prozente Phenole} = \frac{100 \times a \times \alpha}{b \times c},$$

worin a = Brommenge, die den Gesamtphenolen entspricht, α = Menge der ausgeätherten Phenole, b = Bromadditionsvermögen derselben und c = Lysolgewicht in Grammen bedeutet.

Das Verfahren von Koppeschaar ist bei dieser Methode dahin abzuändern, daß 9 Teile des Bromid-Bromatgemischs in 1000 Teilen, nicht aber in 100 Teilen Wassers zu lösen sind. Nach der Abscheidung des Broms durch Schwefelsäure hat man, um die Addition vollständig zu machen, eine halbe Stunde stehen zu lassen; auch beim Zurücktitrieren ist vorsichtshalber nach erfolgter Entfärbung noch eine Viertel-

stunde zu warten, um die in der Regel eintretende Blaufärbung durch Thiosulfat gänzlich zum Verschwinden zu bringen.

Man vergleiche hierzu auch die Methoden von Thresh (Chem. and Drug. 1901, S. 1123), O. Schmatolla (Chem.-Ztg. 1903, S. 634) und E. Borral (Journ. Pharm. Chim. 17 [3], S. 98).

γ) Desinfektionspulver. Diese bestehen in der Regel aus irgend einem pulverförmigen, anorganischen Material, das mit wechselnden Mengen von Kresol, Rohkarbolsäure oder karbolsäurehaltigen Teerölen gemischt und zu gleichmäßiger Verteilung der letzteren durch ein Sieb getrieben ist. Es kommen in Betracht: gelöschter Kalk, gemahlener Gips, Schlemmkreide und dergl. — Andere, seltener vorkommende Präparate werden dargestellt, wenn man gewisse Anhydride, wie Borsäureanhydrid, Aluminiumoxyd, Magnesia oder entwässerte Salze, wie kalzinierten Borax, Alaun, oder diejenigen der gewöhnlichen Pyro- und Metaphosphorsäure mit Phenolen behandelt, welche in diesen die Stelle des Hydratwassers einnehmen und feste Verbindungen eingehen. Hierher gehören auch andere Präparate, wie Papptafeln, Gipsplatten und andere Formen aus porösem Ton, welche mit Karbolsäure vollgesogen sind.

Aus allen diesen oder ähnlichen Präparaten entfernt man den wirksamen Bestandteil (Phenole oder Teeröle) durch eine Destillation mit Wasserdampf oder Extraktion mit Äther, bei Präparaten mit basischer Grundlage nach vorheriger Zersetzung mit Säure, und untersucht die Destillate nach einer der besprochenen Methoden. Eine Reihe von Vorschlägen, so die von Williams (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, S. 826) und Muter und de Koningh (The Analyst 1887, S. 191; Chem.-Ztg. 1887, Rep. S. 238) werden von Staveley (Chem.-Ztg. 1889, S. 1126) kritisiert.

E. Swoboda (Ibidem 1891, No. 59) hat das folgende, hinreichend genaue Resultate liefernde Verfahren angegeben. 20 g Substanz werden mit 50 ccm Kalilauge von 20 Proz. im Literkolben tüchtig durchgeschüttelt und die Mischung nach viertelstündigem Stehen auf 1 Liter gebracht und gut gemischt. Nach längerem Stehen klärt sich die Flüssigkeit und das etwa vorhandene Teeröl sammelt sich an der Oberfläche. 50 ccm der klaren Flüssigkeit werden abpipettiert und hiervon die zuerst ablaufenden 25 ccm zur Analyse benutzt. Die Bestimmung der Phenole geschieht nach Koppeschaar auf bekannte Weise; durch Multiplikation der von denselben gebundenen Brommenge mit der Zahl 39,16 erhält man direkt den Prozentgehalt der verwendeten 20 g Substanz an sogenannten aktiven Phenolen.

5. Pyridinbasen.

Das Pyridinbasengemisch aus Steinkohlenteer besteht hauptsächlich aus den Basen der Pyridin- und Chinolinreihe; in geringen Mengen finden sich darin auch Pyrrol und die Basen der aromatischen Reihe, wie Anilin etc. Da es niemals Gegenstand weiterer Verarbeitung ist und ausschließlich zur Denaturierung von Spiritus in den Handel gebracht wird, haben wir es hier mit der Bestimmung der einzelnen Bestandteile nicht zu tun.

Nach dem Beschluß des deutschen Bundesrats vom 21. Juni 1888 hat das zur Denaturierung von Spiritus zugelassene Basengemisch folgenden Bedingungen zu genügen: Es soll möglichst farblos oder höchstens madeirafarben sein und sein Wassergehalt darf 10 Proz. nicht übersteigen; auch soll es mit Wasser in jedem Verhältnis ohne wesentliche Trübung mischbar sein und darf kein Ammoniak enthalten. Die Untersuchung geschieht wie folgt:

Verhalten gegen Kadmiumchlorid. 10 ccm einer Lösung von 1 ccm Pyridin in 100 ccm Wasser werden mit 5 ccm einer 5-proz. Lösung von wasserfreiem, geschmolzenem Kadmiumchlorid versetzt und kräftig geschüttelt; es soll alsbald eine deutliche krystallinische Ausscheidung eintreten. Mit 5 ccm Nesslerschem Reagens sollen 10 ccm derselben Pyridinbasenlösung einen weißen Niederschlag geben.

Siedetemperatur. Bei der Destillation von 100 Raumteilen des Gemisches sollen bei dem normalen Barometerstand von 760 mm bis zu einer Temperatur von 140° des hundertteiligen Thermometers mindestens 90 Raumteile übergegangen sein.

Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Pyridinbasengemisch dürfen beim Versetzen mit 40 ccm Wasser keine öligen Tröpfchen abscheiden.

Wassergehalt. Beim Durchschütteln von 20 ccm Basen und 20 ccm Natronlauge von 1,4 spez. Gewicht sollen nach einigem Stehenlassen mindestens 18,5 ccm der Basen abgeschieden werden.

Titration der Basen. 1 ccm Pyridinbasen, in 10 ccm Wasser gelöst, wird mit Normalschwefelsäure versetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf Kongopapier einen deutlichen blauen Rand hervorruft, der alsbald wieder verschwindet. Es sollen nicht weniger als 10 ccm der Säurelösung bis zum Eintritt dieser Reaktion verbraucht werden. Zur Herstellung des Kongopapiers wird Filtrierpapier durch eine Lösung von 1 g Kongorot in 1 Liter Wasser gezogen und getrocknet.

Der Nachweis von Pyridinbasen in einem damit denaturierten Alkohol gelingt leicht durch eine Lösung von Quecksilberjodid-Kaliumjodid (Chem. Ind. 1900, S. 25), welches damit noch in verdünnten Lösungen einen gelblichen, krystallinischen Niederschlag erzeugt. Der

zu untersuchende Alkohol wird unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit Ätznatron neutralisiert und destilliert und das Destillat mit dem Reagens versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert und gut ausgewaschen. Man erhitzt ihn mit Kalilauge und erst, wenn hierbei der charakteristische Geruch des Pyridins auftritt, ist dessen Anwesenheit erwiesen. K. E. Schulze (Ber. d. d. chem. Ges. 1887, S. 3391) empfiehlt zur titrimetrischen Bestimmung der Pyridinbasen Eisenchlorid als Indikator, da alle übrigen bekannten Indikatoren versagen. Er löst 5 ccm des Basengemisches in 100 ccm Wasser und versetzt die Lösung mit 1 ccm einer 5-proz. Eisenchloridlösung, wobei flockiges Eisenoxydhydrat ausfällt. Nun wird vorsichtig mit Normalschwefelsäure bis zum Verschwinden der Ausscheidung titriert; die austitrierte Flüssigkeit ist wasserhell. Der Verbrauch an Normalschwefelsäure schwankt bei Handelspyridinen verschiedener Abkunft von etwa 12—13 ccm. Bei der Titration verfährt man so, daß man gegen das Ende die Säure nur tropfenweise zufließen läßt und nach jedem Zusatz $^1/_2$—1 Minute wartet.

Eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Pyridins in wäßriger Lösung hat M. François (Compt. rend. 1903, **137** [5], S. 324) auf die Unlöslichkeit des Goldchloriddoppelsalzes in reinem, aldehydfreiem Äther gegründet. Zur Bestimmung verwendet man so viel der wäßrigen oder salzsauren Lösung, daß darin schätzungsweise nicht unter 0,1 g Pyridin enthalten ist, versetzt die Lösung in einem kleinen Becherglas mit 20 bis 30 Tropfen Salzsäure und einem Überschuß an Goldchlorid; es entsteht ein Niederschlag und die Lösung ist tief gelb gefärbt. Man verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne, und wenn alle Salzsäure verjagt ist, bringt man das Becherglas zum Trocknen in den Exsikkator. Den trockenen Rückstand übergießt man darauf mit reinem Äther, spült auf ein Filter und wäscht mit Äther nach, bis dieser absolut farblos abläuft. Dann verascht man das Filter in einem Tiegel und bestimmt das $C_5H_5NHCl \cdot AuCl_3$ als metallisches Gold.

6. Kreosotöl.

Das Kreosotöl des Handels ist das vom auskrystallisierten Naphthalin getrennte Schweröl der Teerdestillation. Es besteht aus etwa 15 bis 20 Proz. Phenolen (hauptsächlich Kresole), etwas gelöstem Naphthalin, Methylnaphthalinen und andern flüssigen Kohlenwasserstoffen, deren Natur man noch nicht kennt. Sein spezifisches Gewicht ist etwa 1,0550 bei 15° und es geht innerhalb der Temperaturgrenzen von 150 bis 300° fast vollständig über. Häufig wird ihm auch ein großer Teil der ihm folgenden Fraktion des Steinkohlenteers nach Entfernung des Anthracens,

des sogenannten Grünöls, zugesetzt. Sein spezifisches Gewicht steigt dann bis 1,1000 und darüber, und die obere Siedegrenze liegt dann über 360°, während sein Gehalt an Phenolen sinkt. Es ist im durchfallenden Licht von brauner Farbe und zeigt im auffallenden Licht (namentlich wenn frisch) einen blaugrünen Reflex.

Das Kreosotöl wird vielfach als Desinfektionsmittel angewandt und seine Untersuchung erfolgt dann nach einer der oben angegebenen Methoden. Die größte Anwendung findet es jedoch zum Imprägnieren von Hölzern aller Art, welche den Einflüssen der Witterung ausgesetzt sind, namentlich zum Kreosotieren von Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen, Rebpfählen und dergl. mehr. Bei ersteren wird es häufig gleichzeitig mit Chlorzinklösung unter Druck oder Vakuum in die Poren des Holzes eingetrieben. Eine Untersuchungsmethode für das zu diesen Zwecken bestimmte Kreosotöl, die ziemlich umständlich, aber für deutsche Verhältnisse nicht maßgebend ist, hat Tidy (vergl. Lunge-Köhler, Ind. des Steinkohlenteers, IV. Aufl., Bd. I, S. 500) angegeben.

Nach den Normalien der deutschen Eisenbahnverwaltungen muß das zum Kreosotieren der Schwellen taugliche Öl folgenden Anforderungen entsprechen, die zugleich den Weg zu seiner Untersuchung angeben: „Das zur Verwendung kommende Teeröl muß so zusammengesetzt sein, daß bei der Destillation bis 150° C. höchstens 3 Proz., von 150 bis 235° höchstens 30 Proz., und von 150 bis 355° mindestens 85 Proz. überdestillieren. Das spezifische Gewicht soll bei 15° C. zwischen 1,04 bis 1,15 liegen. Das Öl muß bei dieser Temperatur vollkommen klar sein. Sein Gehalt an sauren, d. h. in Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,15 bei 15° C. löslichen Bestandteilen (karbolsäureartigen Stoffen) muß wenigstens 10 Proz. betragen.“

Die Destillation führt man in einer Kupferblase oder Glasretorte mit Thermometer aus, deren Hals durch ein Kühlrohr verlängert wird (ein Liebigscher Kühler ist wegen der Gefahr des Verstopfens durch ausgeschiedenes Naphthalin unzulässig); die Destillate werden im letzteren Falle in einem graduierten Zylinder aufgefangen und nach Volumprozenten angegeben. Ebenso wird die Volumverminderung des Öls beim Schütteln mit Natronlauge von 1,15 spezifischem Gewicht im Maßzylinder in Volumprozenten abgelesen.

7. Karbolineum.

Karbolineum ist ein durch verschiedene Behandlung und Zusätze modifiziertes Grünöl von rotbrauner Farbe und hohem spezifischen Gewicht (etwa 1,125). Filsinger (Chem.-Ztg. 1891, S. 541) hat eine vergleichende Untersuchung verschiedener Handelsmarken ausgeführt. Ein von ihm bevorzugtes Produkt zeigte folgende Eigenschaften:

Farbe: rotbraun;
Spezifisches Gewicht: 1,128 bei 17°;
Viskosität (Wasser = 1): 10,0;
Asche: 0,3 Proz.;
Entflammungspunkt: 131°;
Brennt fort bei: 190°;
Beginnt zu destillieren bei: 230°;
bis: 270° 10,6 Volumprozent;
bis: 300° 12 -
Phenole: Spur;
Naphthalin (Fraktion 210 bis 230°): 0;
Destillationsrückstand: klar, rotbraun, dickflüssig, ohne Ausscheidung.

Es ist zum mindesten fraglich, ob das Produkt überhaupt als Typus für derartige Präparate gelten kann; die Abwesenheit der Phenole spricht eher zu seinem Nachteil als zu seinem Vorteil.

Hodurek (Öst. Chem.-Ztg. 1904, 366) verlangt für Karbolineum ein spez. Gewicht von nicht unter 1,120, einen nicht unter 230° beginnenden Siedepunkt, möglichst große Viskosität, einen Entflammungspunkt über 120°, rotbraune Farbe und Freisein von festen Ausscheidungen.

8. Präparierter Teer
(Eisenlack, Dachlack).

Für die Prüfung des präparierten Teers, die sich auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts, der Viskosität und der Menge der flüchtigen Bestandteile erstreckt, verdanken wir Lunge (Zsch. angew. Chem. 1894, S. 451) eine zuverlässige Methode.

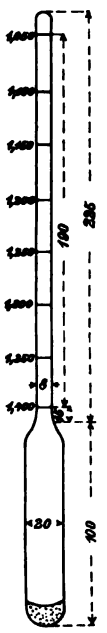
Die Bestimmung des spezifischen Gewichts nach Lunge haben wir bereits eingangs besprochen (S. 729).

Zur Ermittelung der Viskosität hat derselbe ein einfaches Instrument angegeben, den sogenannten „Teerprüfer". Derselbe ist aus starkwandigem Glase in den aus der Zeichnung (Fig. 149) ersichtlichen Maßen hergestellt und besitzt ein Gewicht von ungefähr 39 g und am engen Teil eine Skala, welche die spezifischen Gewichte von 1,050 bis 1,400 angibt. Man operiert mit diesem Instrument genau wie mit einem Aräometer, mit dem einzigen Unterschied, daß man es nicht bis zum Stillstand in den in einem Zylinder befindlichen Teer einsinken läßt, sondern nur bis zu einem gewissen Punkt, der genügend weit unter dem spezifischen Gewicht des Teers liegt; für den vorliegenden Fall ist als praktisch der Punkt 1,250 gewählt worden. Die Bestimmungen werden bei bestimmter Temperatur (15° C.) ausgeführt, welche mit einem bis

auf mindestens halbe Grade mit dem Normalthermometer übereinstimmenden Thermometer gemessen wird. Erforderlichenfalls wird die Normaltemperatur durch Einstellen des Zylinders in Wasser hergestellt.

Vor der Einsenkung des Instruments muß der Teer durch Auf- und Abfahren mit einem Drahtrührer gut gemischt werden. Den Teerprüfer befestigt man zweckmäßig an einem Stativ mit einer Federklammer über dem Zylinder. Bevor man die Bestimmung ausführt, taucht man denselben genau bis zur Marke 1,250 in den Teer ein, zieht ihn wieder heraus und läßt ihn, in der Klammer schwebend, 3 Minuten lang abtropfen. Es ist nämlich ein Unterschied von einigen Sekunden zwischen dem Einsenken eines gereinigten und dem eines mit Teer benetzten Teerprüfers, und da man jedenfalls mehrere Beobachtungen hintereinander machen muß, so ist es viel einfacher, diese mit dem mit Teer benetzten Instrument anzustellen, als dasselbe jedesmal frisch zu reinigen.

Fig. 149.



Nun nimmt man eine Uhr mit Sekundenzeiger in die eine, den Teerprüfer in die andere Hand, hält den letzteren so, daß sein unteres Ende die Oberfläche des Teers eben berührt, und läßt in dem Augenblicke los, wo eine ganze Minute anfängt. Das Einsinken findet sehr rasch statt, bis der verengerte Teil des Rohrs erreicht ist. Wenn das Instrument sich schief stellt und an die Wand des Zylinders anstößt, bringt man es durch sanften Seitenschub ohne jeden Druck nach unten in senkrechte Lage, was keinen merklichen Fehler verursacht. Im Augenblick, wo der Punkt 1,250 erreicht ist, liest man die Sekundenzahl ab, hebt sofort das Instrument heraus und läßt es 2 bis 3 Minuten abtropfen, ehe man eine neue Beobachtung ausführt. Man sollte jedesmal 3 bis 4 oder noch mehr Beobachtungen machen, die auf 2 bis 3 Minuten übereinstimmen müssen.

Wenn man das Instrument bis zum Stillstand einsinken läßt, so zeigt es das spezifische Gewicht des Teers, allerdings nicht so genau, wie die früher beschriebene Methode, an.

Zur **Bestimmung der flüchtigen Bestandteile** des Teers destilliert man 100 g aus einer mit Asbestpapier umwickelten, tubulierten Retorte aus schwer schmelzbarem Glas über freier Flamme, bis eine bestimmte Menge von Destillat übergegangen ist, das man in einem graduierten Zylinder auffängt. Wegen der Schwerflüchtigkeit mancher Bestandteile des präparierten Teers (namentlich wenn zu seiner Herstellung Anthracenöl verwendet worden ist) kann man sich eines Thermometers hierbei (ausgenommen bei Eisenlack) nicht wohl bedienen. Man destilliert bis auf mittelhartes Pech, was man bei zwei- bis dreimaliger

Wiederholung des Versuchs mit neuen Teermengen sicher erzielt, bestimmt nach dem Erkalten und Zerschlagen der Retorte das spezifische Gewicht und den Erweichungspunkt desselben und ebenso bestimmt man das spezifische Gewicht des Destillats.

Letzteres kann man leicht durch seinen Siedepunkt, Gehalt an Naphthalin, Phenolen etc. nach den bereits besprochenen Methoden als Leichtöl, Kreosotöl oder Anthracenöl (Grünöl) charakterisieren.

Zur Unterscheidung des präparierten Teers von Gasteer etc. vergl. Chem. Centralbl. 1900, II, S. 595.

9. Pech.

Das Steinkohlenteerpech findet hauptsächlich in der Brikett-Industrie als Bindemittel, sowie in der Asphalt-Industrie Verwendung. Die Untersuchung kann sich erstrecken auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts, des freien Kohlenstoffs, der mineralischen Verunreinigungen, des Erweichungs- und Schmelzpunkts, sowie (nach Muck) des Verkokungsrückstands.

Für die Bestimmung des spezifischen Gewichts gelten die üblichen Methoden, welche für feste Körper angewendet werden. Zu bemerken ist, daß manche Pechsorten (besonders Hartpech) häufig porös sind und Lufträume im Innern zeigen; sie müssen daher im pulverisierten Zustand untersucht werden. Die ungefähren spezifischen Gewichte sind:

für Weichpech	=	1,265;
für Mittelweichpech	=	1,270;
für Hartpech	=	1,285.

Die Menge des freien Kohlenstoffs findet man durch Extraktion mit Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe, wie das bei der Untersuchung des Teers S. 730 beschrieben worden ist.

Die Aschenbestimmung wird, wie üblich, im Porzellantiegel, zuletzt unter Anwendung der Muffel wegen der schweren Verbrennbarkeit des gebildeten Koks, ausgeführt.

Die Methoden der Ermittelung der Erweichungs- und Schmelztemperatur haben wir bereits S. 743 f. besprochen.

Als besonders wertvoll für die Beurteilung der Güte eines Brikettpechs empfiehlt Muck (Zsch. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preußischen Staat, Bd. XXXVII) die Tiegelverkohlung resp. die Beobachtung der Beschaffenheit des Koksrückstandes. Nach ihm gibt die Menge des Koksrückstandes keinerlei Anhaltspunkte für die Beurteilung des Pechs, wohl aber dessen physikalischer Zustand, d. h. ob derselbe sich gebläht oder gesintert darstellt. Davon hängt in erster Linie das

Verhalten der Briketts im Feuer ab. Das Zerbröckeln eines Briketts im Feuer ist nichts anderes als ein Zerbersten durch das Aufblähen eines beim Schmelzen zähflüssig werdenden Pechs. Pech, welches beim Schmelzen dünnflüssig wird, läßt die sich entwickelnden Gase und Dämpfe leicht entweichen, ohne sich dabei aufzublähen. Daher ist ein Pech, welches einen geblähten Koksrückstand hinterläßt (was namentlich bei Hartpech mit seinem hohen Gehalt an freiem Kohlenstoff, aber auch bei weichem Hochofenpech; aus den Ausscheidungen der Gichtgasleitungen herrührend, der Fall ist) als Brikettpech nicht zu gebrauchen.

Weiteres Material in dieser Beziehung bieten Gurlt (Die Bereitung der Steinkohlenbriketts, Braunschweig 1880) und Preissig (Die Preßkohlen-Industrie, Freiberg i. S. 1887), auf deren Mitteilungen verwiesen werden muß.

Nach Buchanan (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, S. 1098) läßt sich für das Steinkohlenteerpech dessen Herkunft (ob aus Hochofen- oder Gas- und Zechenteer) mit Sicherheit durch die Bestimmung seines Aschengehaltes ermitteln. Teerpech enthält fast nie über 0,1 Proz., letzteres 6,8 bis 11,1 Proz. Asche; wenn ein Steinkohlenteerpech unter 1 Proz. Asche enthält, ist es sicherlich kein Hochofenpech. Da ein Hochofenpech für die meisten Zwecke infolge seiner geringen Bindekraft und Elastizität minderwertig ist, ist diese Angabe nicht ohne Interesse.

Die Unterscheidung des Steinkohlenteerpechs von anderen Pechsorten, wie Braunkohlen-, Holzteer- und Stearinpech, gelingt leicht durch Erhitzen derselben über einer freien Flamme. Der dabei auftretende Geruch ist für jedes Pech charakteristisch und erinnert für die Teerpeche lebhaft an den spezifischen Geruch der betreffenden Teere, für Stearinpech an den des verbrennenden Fettes. Brauchbar ist auch ihr Verhalten gegen Petroleumbenzin, in welchem das Steinkohlenteerpech nur äußerst schwierig und in geringen Mengen löslich ist, während sich darin das Braunkohlenteerpech (vergl. Scheithauer, Muspratts Chemie, 4. Aufl., 6, 1982) fast völlig löst. Das Verhalten des Holzteer- und Stearinpechs gegen dieses Lösungsmittel gibt Davies (Chemist and Drug. 25, 504; Wagn. Jahresber. 1884, S. 120) wie folgt an:

	In Petrolbenzin löslich Proz.	In Petrolbenzin unlöslich Proz.	Asche Proz.	Schwefel Proz.
Holzteerpech 1	24,44	75,56	0,20	0,69
- 2	18,70	81,80	1,06	0,41
- 3	15,86	84,14	0,48	0,59
Stearinpech	71,05	28,95	5,50	0,04

Die Unterscheidung des Steinkohlenteerpechs von den natürlichen Asphalten und den Nachweis desselben in Gemischen mit ersteren behandelt ausführlich das Werk von H. Köhler „Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte“, Braunschweig 1904, S. 346 u. ff., auf dessen Inhalt auch in Bezug weiterer Einzelheiten betreffs der Untersuchung des Steinkohlenteerpechs mit besonderer Berücksichtigung der Asphalt-Industrie verwiesen werden muß. Vgl. auch Bd. III.

Anorganische Farbstoffe.

Von

Prof. Dr. R. Gnehm, Zürich.

Die anorganischen Farbstoffe oder „Mineralfarbstoffe" sind entweder in der Natur vorkommende oder künstlich erzeugte Produkte. Sie werden im Baumwoll- und Tapetendruck, in der Chromolithographie und als Anstrich- und Malerfarben verwendet.

Die Untersuchung geschieht auf chemischem Wege oder durch Vornahme praktischer Proben oder durch eine Kombination beider Prüfungsarten.

Für die Ermittlung der Stärke, des Deckvermögens, der Reinheit der Nuance, der Echtheit (z. B. der Lichtbeständigkeit) u. s. w. vergleicht man die zu untersuchende Probe mit einem Muster von bekannten Eigenschaften, dem sogenannten Typ. In der Regel werden mit Typ und Probe vergleichbare Druckmuster auf Baumwolle hergestellt, oder man verdünnt beide mit einem indifferenten Körper (Bleiweiß, Zinkweiß u. s. w.), reibt in Leinöl ab und vergleicht auf einer Marmorunterlage.

I. Blaue Farben.

Hierher gehören verschiedene Cyaneisen-, Kupfer- und Kobalt-Farben.

1. Cyaneisenfarben. a) Pariser Blau. (Preußisch-, Sächsisch-, Erlanger, Mineral-, Raymond-, Neu-, Öl-, Wasser-, Wasch-, Luisen-, Hortensien-Blau.) Man kann dasselbe darstellen, indem man eine siedende Lösung von reinem (oxyd- und kupferfreiem) Eisenvitriol in eine heiße (luftfreie) Lösung von Ferrocyankalium gießt, wobei sich zunächst weißes Ferrocyanür bildet:

$$Fe\,(CN)_6\,K_4 + 2\,(Fe\,SO_4) = Fe_2\,Fe\,(CN)_6 + 2\,K_2\,SO_4.$$

Dieser weiße Niederschlag geht durch oxydierende Mittel (Chlor, Brom, Salpetersäure, Eisenchlorid, chromsaures Kali etc.) und an der Luft in Berliner Blau[1]) über:

$$3\,[Fe_2\,Fe\,(CN)_6] + O_3 = [Fe\,(CN)_6]_3\,Fe_4 + Fe_2\,O_3.$$

Man muß bei der Fabrikation des Berliner Blaus aus dem weißen Ferro-Ferrocyanür die teilweise Bildung des ersteren durch Oxydation an der Luft vermeiden. Denn ein solches Berliner Blau liefert, selbst nachdem ihm das beigemengte Eisenoxydhydrat durch Salzsäure entzogen ist, eine wenig ausgiebige und geringe Farbe, die nicht einmal zur Fabrikation des grünen Zinnobers (Mischung von Berliner Blau mit Chromgelb) geeignet ist.

Der zweite Weg der Darstellung des Pariser Blaus ist die Zersetzung von Ferrocyankalium mit Eisenoxydsalz.

Fügt man Eisenoxydsalz zu überschüssiger Ferrocyankaliumlösung, so ist der gebildete Niederschlag zwar in der Mutterlauge und in den ersten Waschwässern unlöslich, beginnt sich aber bei weiterem Behandeln mit Wasser zu lösen und geht nach und nach ganz in Lösung. (Lösliches Berliner Blau, $Fe_5\,(CN)_{12}\,K_2$.) Gießt man umgekehrt Ferrocyankaliumlösung zu überschüssiger Eisenoxydsalzlösung, so entsteht das auch in reinem Wasser unlösliche eigentliche Berliner Blau:

$$3\,Fe\,(CN)_6\,K_4 + 4\,Fe\,Cl_3 = [Fe\,(CN)_6]_3\,Fe_4 + 12\,K\,Cl.$$

Beim Zerreiben desselben in Teigform mit Oxalsäure wird es auch löslich.

Mit Kali- oder Natronhydrat gekocht, verwandelt sich das Pariser Blau in Ferrocyankalium und Eisenoxydhydrat:

$$[Fe\,(CN)_6]_3\,Fe_4 + 12\,KHO = 3\,Fe\,(CN)_6\,K_4 + 4\,Fe\,(OH)_3.$$

Man benutzt diese Reaktion, um den Gehalt des mit mineralischen Zusätzen vermengten Berliner Blaus an Farbstoff zu ermitteln, indem man entweder das auf dem Filter bleibende Eisenoxyd löst und die reduzierte Lösuug mit Chamäleon titriert, oder indem man das gebildete Ferrocyankalium nach der Hurterschen, von Lunge und Schäppi modifizierten Methode (siehe Bd. I, S. 434) ermittelt und in beiden Fällen den gefundenen Gehalt an Farbstoff mit dem Gehalt eines typischen Pariser Blaus von großer Reinheit vergleicht, oder indem man nach

---

[1]) Von dem „Berliner Blau“ im chemischen Sinne muß man unterscheiden das gleichnamige Produkt des Handels, welches Pariser Blau mit mineralischen Zusätzen ist (siehe unter 1 b).

L. Dittrich [illegible] wird durch [illegible] yannatrium [illegible]. Wenn [illegible] Eisenhydroxyd [illegible] Ammoniumpersulfat [illegible] und erwärmt [illegible] Niederschläge [illegible] gelöst und [illegible].

Reines [illegible] Bruch mit [illegible] um so besser [illegible] Wasser, ist [illegible] ganz wasserfrei [illegible] Cyankalium [illegible] schwer mit Wasser [illegible].

Das Pariser [illegible] der Wassermalerei [illegible] für Wolle und Baumwolle [illegible] hervorgebrachte Berliner [illegible] der Färberei auf Garnen und [illegible] oder Raymondblau.

b) Berliner Blau. [illegible] Farbe rührt von der [illegible] Schwerspat, Zinkweiß, Magnesia, Gips, Tonerde etc. her. Je nach den wechselnden Verhältnissen, in welchen das Pariser Blau mit solchen Stoffen vermengt wird, entstehen zahlreiche verschiedene Sorten Berliner Blau.

Zum qualitativen Nachweis dieser mineralischen Beimengungen zerstört man nach Bolley-Stahlschmidt[3] zuerst die Cyanverbindungen, indem man 2 g Berliner Blau mit dem gleichen Gewichte salpetersauren und dem dreifachen Gewichte schwefelsauren Ammoniaks mengt und das Gemenge in einer kleinen tubulierten und mit einer Vorlage ohne alle Dichtung verbundenen Retorte erhitzt. Alle basischen Körper mit Ausnahme des Ammoniaks bleiben in der Retorte zurück. Der Rückstand wird in schwach salzsaurem Wasser unter Er-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1903 (36), 1932. S. auch: Ch. Coffignier, „Verfahren zur Bestimmung von Berliner Blau“ (Bull. Soc. Chim. Paris. [3] 31, 391; Ch. Centralbl. 1904, I, 1297).

[2]) Die Kupferfarbe wird dem Pariser Blau namentlich auch durch die Art des Trocknens (zuerst langsam bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 75 bis beinahe 90°) erteilt.

[3]) Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen, 6. Aufl., S. 295.

wärmen gelöst. Hierbei bleiben Schwerspat, Gips, Ton, Sand ungelöst zurück. Der Nachweis der einzelnen Bestandteile der salzsauren Lösung und des unlöslichen Rückstandes erfolgt nach bekannten Methoden.

Sogen. „Waschblau“ ist mit Stärkemehl versetztes Berliner Blau.

c) Turnbullblau entsteht durch Zersetzen von Ferricyankalium mit einem Eisenoxydulsalz:

$$2\,Fe\,(CN)_6\,K_3 + 3\,Fe\,Cl_2 = [Fe\,(CN)_6]_2\,Fe_3^{II} + 6\,K\,Cl.$$

Durch Kochen mit Kalihydrat verwandelt es sich in Ferrocyankalium und in Eisenoxyduloxydhydrat:

$$[Fe\,(CN)_6]_2\,Fe_3^{II} + 8\,KHO = 2\,Fe\,(CN)_6\,K_4 + Fe_3\,O_4 + 4\,H_2\,O.$$

Das Turnbullblau kann auf dieselbe Weise wie das Pariser Blau in einer löslichen und unlöslichen Modifikation erhalten werden. Während schon das Turnbullblau an und für sich eine noch hübschere Farbe als das Pariser Blau ist, gibt seine lösliche Modifikation mit verschiedenen Metall- (namentlich Zinn-) Salzen besonders schöne blaue, unlösliche Verbindungen. Ein solches ausnehmend schönes zinnhaltiges Turnbullblau erhält man auch durch Vermengen der Lösungen von Ferricyankalium und eines Eisenoxydsalzes und Zusatz von Zinnchlorür.

Der Nachweis eines Zinngehaltes des Turnbullblaus geschieht durch Schmelzen desselben mit einem Gemisch von Soda und Salpeter, Auflösen der das Zinn als zinnsaures Natron enthaltenden Schmelze in Salzsäure und Behandeln der nötigenfalls filtrierten Lösung mit Schwefelwasserstoff, wodurch Schwefelzinn nach und nach sich ausscheidet.

Die praktische Wertbestimmung dieser Erzeugnisse erfolgt in der Regel durch Zusammenreiben gleicher Teile Probe und Typ mit gleichen Gewichtsmengen Bleiweiß und Vergleichung der erhaltenen Mischungen.

2. Kupferfarben. Zu erwähnen sind: a) Bergblau. Dasselbe findet sich natürlich als Kupferlasur (wasserhaltiges, basisch kohlensaures Kupferoxyd) und wird auch künstlich nach zahlreichen Methoden dargestellt, wiewohl das künstliche Produkt dem natürlichen an Schönheit der Farbe nachsteht und die unangenehme Eigenschaft hat, beim Trocknen leicht grün zu werden.

Das Bergblau ist eine sehr geschätzte Malerfarbe; es ist unveränderlich auf Kalkgrund (Anwendung in der Stubenmalerei als Wasserfarbe mit Leim), kann dagegen nicht als Ölfarbe benutzt werden, weil es hierbei schon unter dem Pinsel grün würde.

b) Bremer Blau (Bremer Grün). Im wesentlichen aus Kupferhydroxyd bestehend. Seine Darstellung ist eine langwierige und geht von dem Kupferoxychlorid aus. Gleiche Teile Kochsalz und Kupfervitriol werden mit Wasser zu einem dicken Brei gemahlen, wobei teil-

weise Umsetzung zu Kupferchlorid und Natriumsulfat eintritt. Dieser Brei wird in Oxydierkästen mit Kupfer in Lagen gemischt, wobei sich im Laufe mehrerer Monate zunächst Kupferchlorür, dann Kupferoxychlorid bildet. Der dasselbe enthaltende Schlamm wird mit Salzsäure behandelt und das hierdurch gebildete Kupferchlorid in Kalilauge unter Umrühren gegossen, wobei Bremer Blau sich ausscheidet. Beim Trocknen desselben darf die Temperatur nicht über 30—35° steigen, weil die Farbe sonst unter Verlust ihres Hydratwassers braunschwarz werden würde.

Das Bremer Blau ist eine hellblaue, etwas ins Grünliche gehende, äußerst lockere Farbe, welche als Wasser- und Leimfarbe angewendet wird. Als Ölfarbe färbt sie sich nach einem Tage schon grün (Bremer Grün), indem sich eine Kupferseife bildet.

3. Kobaltfarben. a) Das Kobalt-Ultramarin (Kobaltblau, Thénards Blau). Salpetersaures Kobaltoxyd wird mit phosphorsaurem (zuweilen arsensaurem) Natron gefällt, das violette basische phosphorsaure Kobaltoxyd mit 8 Tl. Tonerdehydrat gemischt und die getrocknete Mischung kalziniert. Oder man mischt eine Alaunlösung mit der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes und fällt mit Natriumkarbonat oder fällt Natriumaluminat mit Chlorkobalt und glüht den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag. Die Gegenwart von Phosphorsäure (oder Arsensäure) begünstigt die Verbindung der Tonerde mit dem Kobaltoxydul und erhöht die Schönheit der Farbe. Diese ist bei Tageslicht beinahe so schön wie die des Ultramarins, bei künstlicher Beleuchtung aber ist sie, wie die meisten Kobaltfarben, schmutzig violett.

Das luft- und feuerbeständige Kobaltultramarin findet Verwendung als Wasser-, Öl- und Porzellanfarbe und zum Drucke von Banknoten, weil die mit Kobaltultramarin gedruckte Schrift nicht photographisch reproduziert werden kann.

b) Coeruleum (Coelin). Kobaltstannat, gemengt mit Zinnsäure und Gips. Seine Zusammensetzung ist durchschnittlich 50 Tl. Zinnoxyd, 18 Tl. Kobaltoxydul und 32 Tl. Gips. Diese in der Öl- und Aquarellmalerei verwendete lichtblaue Farbe hat die wertvolle Eigenschaft, bei Lampenlicht nicht violett zu erscheinen; mit ihr läßt sich das Blau des Himmels sehr gut malen.

c) Smalte. Dieses kalihaltige Kobaltsilikat wird aus dem Zaffer (unreinem, aus geröstetem Kobalterz erhaltenem Kobaltoxydul) durch Zusammenschmelzen mit Quarzsand und Pottasche im Glasofen gewonnen. Die Pottasche ist hierbei nicht durch Soda ersetzbar, weil Kobalt-Natriumgläser niemals eine rein blaue, sondern eine ins Rötliche oder Bräunliche spielende Farbe geben. Die Smalte enthält ca. 65—72 Proz. Kieselsäure, 2—7 Proz. Kobaltoxydul, 2—22 Proz. Kali und Natron und ca. $^1/_2$—20 Proz. Tonerde.

[illegible] Nickel, weil [illegible] bekommt [illegible] Wismut, [illegible] etwas größerer [illegible] Arsen dagegen [illegible] wirkender Be[illegible]

[illegible] zurückgedrängt, obwohl [illegible] Sie wird zur Malerei [illegible] auch zum Bläuen [illegible]

[illegible] Farben.

1. [illegible] [illegible] Verbindungen mit [illegible] das Chromrot oder [illegible] $PbCrO_4 - Pb(OH)_2$] [illegible] basischem [illegible].

[illegible] Namen Goldgelb, [illegible] Zitronengelb, Kanarien[illegible] in den Handel gelangen, [illegible] weniger Bleisulfat, öfters auch [illegible] Tonerde u. dgl. Es werden [illegible] zum tiefsten Orangegelb [illegible] ist als verfälscht anzusehen, wenn [illegible] Chromgelb in den Handel kommt. [illegible] Verbindungen von Bleichromat mit [illegible] $PbCrO_4 . PbSO_4$ und $PbCrO_4 . 2 PbSO_4$, [illegible] schwefelgelber Farbe (M. Willenz [illegible] Jahresb. 1898, 417).

[illegible] der Zeugdruckerei, zum Papier- und Tapeten[illegible] Anwendung.

Bei der Herstellung des Chromgelbs ist die Neigung der Bleioxydsalze, basische Verbindungen einzugehen, ein Übelstand. Der anfangs [illegible] kanariengelbe Niederschlag zeigt große Neigung, sich teilweise in Chromrot zu verwandeln, d. h. einen Stich ins Orange zu bekommen. Man muß deshalb den Niederschlag im Dunkeln stehen lassen. Stellt man Chromgelb durch Fällen von Kaliumchromat mit essigsaurem Bleioxyd her, so neigt die Farbe unter allen Umständen zu dieser unliebsamen Veränderung hin. Dagegen tritt sie nicht ein, wenn man

salpetersaures Bleioxyd anwendet und diese Salzlösung in die Chromatlösung unter Belassung eines kleinen, noch unzersetzten Teiles der letzteren eingießt.

In neuerer Zeit kommen sehr helle, farbenprächtige Nuancen von Chromgelb in den Handel, die bis zu 65 Proz. Bleisulfat enthalten. Es wird behauptet, daß ein reines Bleichromat ohne Bleisulfat in diesem hellen, schönen Farbentone nicht herzustellen ist (Zsch. angew. Chem. 1896, 613).

Nach Liebig (Wagner, Chem. Technologie 1886, 138) stellt man Chromgelb aus dem Bleisulfat dar, das in großen Mengen aus den Kattundruckereien zu erhalten ist, durch Behandeln desselben mit einer warmen Lösung von Kaliumbichromat.

Das Chromrot (Chromzinnober), welches jetzt vielfach als Anstrichfarbe angewendet wird, entsteht durch Fällen von essigsaurem Blei mit einer Lösung von Kaliumchromat, zu welchem Ätznatron gefügt wurde. Man kennt zahlreiche Sorten von Chromrot, vom dunkelsten Zinnoberrot bis zur matten Mennigfarbe, deren Färbung indessen lediglich durch die Größe der Krystalle bedingt wird.

Durch geeignete Begünstigung der Krystallbildung stellt man die unter den Namen „Chromgranat“ und „Chromkarmin“ im Handel vorkommenden prächtigen Chromrotsorten dar.

Das Chromorange erhält man durch Kochen von Chromgelb mit Kalkmilch oder durch Behandeln von Chromgelb mit einer zur Überführung in Chromrot nicht hinreichenden Menge Ätznatron.

a) Prüfung des chromsauren Kali. Diese erstreckt sich auf den Nachweis von Kalium- und Aluminiumsulfat, Kaliumnitrat und Chlorkalium (vergl. auch S. 368 f.).

α) *Kaliumsulfat.* Man kocht die Chromatlösung mit überschüssiger Salzsäure unter Zusatz von Alkohol und versetzt die grüne Flüssigkeit mit Chlorbaryum.

β) *Aluminiumsulfat.* Etwa 10—15 g Chromat werden in Wasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure und Alkohol gekocht, bis gleichmäßig grüne Färbung eingetreten ist. Alsdann übersättigt man mit Ätznatron im Überschuß, kocht und weist im Filtrate die Tonerde wie gewöhnlich nach.

γ) *Kaliumnitrat.* 10—20 g gepulvertes chromsaures Kali werden in einer Retorte mit gleichviel englischer Schwefelsäure und Wasser erwärmt und die in einer gekühlten Vorlage kondensierte Flüssigkeit auf Salpetersäure (Entfärbung eines Tropfens verdünnter Indigolösung beim Erwärmen) geprüft.

δ) *Chlorkalium* erkennt man gleichzeitig bei der vorhergehenden Prüfung an den gelbroten Dämpfen von Chromoxychlorid, welche sich

in der Vorlage zu einer orangegelben Flüssigkeit unter Bildung von Chromsäure und Salzsäure kondensieren:

$$Cr O_2 Cl_2 + H_2 O = Cr O_3 + 2 H Cl.$$

Die gebildete Salzsäure kann man überdies noch in der Vorlage nachweisen.

b) Untersuchung des Chromgelb. Die (selten nötige) vollständige Analyse wird in bekannter Weise vorgenommen, indem man die mit Salzsäure und Alkohol reduzierte Lösung des Salzes nach dem Erkalten mit starkem Alkohol versetzt und das ausgeschiedene Bleichlorid auf einem bei 120° getrockneten Filter sammelt, mit Alkohol auswäscht und nach dem Trocknen bei 120° wägt. Im Filtrate wird das Chromoxyd mit Ammoniak unter Vermeidung eines größeren Überschusses des Fällungsmittels ausgeschieden. Meistens wird indessen die maßanalytische Bestimmung der Chromsäure nach der Bunsenschen Chlormethode (Auffangen des mit Salzsäure entwickelten Chlors in Jodkalium und Titrieren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat) genügen.

Von den Verfälschungen des Chromgelb sind namentlich zu nennen: Ton, Schwerspat, Bleisulfat, Gips und Kreide. Man weist dieselben qualitativ nach Wittstein (Dingl. **210**, 280) wie folgt nach. Man übergießt in einem Glaskölbchen 1 g der Probe mit 7 g reiner Salzsäure von 1,12 spez. Gewicht. Ein dadurch entstehendes Brausen zeigt Kreide an. Man erwärmt hierauf so lange, bis der etwa verbliebene Satz völlig weiß erscheint und nicht wieder verschwindet. Nun setzt man 1 g Weingeist von 90 Proz. hinzu, fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Farbe der Lösung rein grün geworden ist, fügt dann noch 100 ccm Wasser hinzu, filtriert und wäscht den Niederschlag so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit weder auf freie Säure noch auf Sulfate mehr eine Reaktion gibt. Der Filterinhalt kann aus Schwerspat und Ton bestehen, die in bekannter Weise getrennt werden. Das Filtrat prüft man mit Chlorbaryum. Bei erfolgter Reaktion auf Sulfate (Bleisulfat oder Gips) gibt man zu dem Filtrat 1 g schwefelsaures Natron, rührt bis zum Verschwinden desselben um und läßt absitzen. Ein Niederschlag zeigt Bleisulfat an. Letzteres wird event. abfiltriert, aus dem Filtrat das Chrom mit Ammoniak gefällt und im zweiten Filtrate auf Kalk (Gips) geprüft.

Eine Verfälschung mit Bleisulfat findet man nach Löwe (Polyt. Notizbl. **1878**, 369) auch leicht, indem man das fein gepulverte Chromgelb (oder Chromrot) mit einer mäßig starken kalten Auflösung von Natriumthiosulfat schüttelt, wodurch sich das Bleisulfat leicht löst. Im Filtrate erkennt man das Blei durch neutrales, chromsaures Kali und

bestimmt es quantitativ, indem man es aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt und das gereinigte Schwefelblei in bekannter Weise in Bleisulfat überführt.

Zum Nachweis von Schwerspat, Gips, Kreide, Baryumkarbonat und Bleisulfat schlägt H. Amsel (Zsch. angew. Chem. **1896**, 613) folgendes Verfahren vor:

0,5 g Farbe werden in einem Becherglase mit 10—15 ccm 10-proz. Kalilauge geschüttelt und schließlich nach Hinzufügen von 10 ccm Wasser 5—10 Minuten lang auf freiem Feuer gekocht. Hierdurch gehen sämtliche Bleiverbindungen und auch der schwefelsaure Kalk in Lösung, nur das etwa darin enthaltene Baryumsulfat und Calciumkarbonat bleiben ungelöst zurück. Ohne die alkalische Lösung zu filtrieren, versetzt man mit konzentrierter Salz- oder Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion, wodurch das Alkaliplumbit in lösliches Bleichlorid bezw. Bleinitrat verwandelt und auch etwa vorhandener kohlensaurer Kalk gelöst wird, kocht nochmals auf, filtriert und wäscht mit heißem Wasser den auf dem Filter befindlichen Schwerspat gut aus, der dann getrocknet, geglüht und gewogen werden kann und der nach diesem Untersuchungsgange völlig blei- bezw. bleichromatfrei ist. (Beim Wittsteinschen Verfahren ist der beim Behandeln mit Soda bleibende Rückstand bleichromathaltig.)

Das salz- bezw. salpetersaure Filtrat wird mit kohlensaurem Natron neutralisiert, wodurch Blei und Kalk als Karbonate gefällt werden, während Schwefelsäure und Chromsäure als Alkalisalze in Lösung bleiben; zur vollständigen Oxydation fügt man noch etwas Bromwasser hinzu, erwärmt auf einem mäßig kochenden Wasserbade so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Brom riecht, und filtriert die zurückbleibenden Oxyde von dem in Lösung befindlichen Natriumchromat und Natriumsulfat ab.

Die Bestimmung des Chroms erfolgt als Chromoxyd (s. Classen, Handbuch der quantitativen Analyse), indem man die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, um das noch vorhandene Brom vollständig auszutreiben. (Ein Teil des Broms wird vom überschüssigen Natriumkarbonat zurückgehalten und erst nach dem Ansäuern wieder frei gemacht; es ist daher unbedingt nötig, erst zur Trockne zu dampfen, bevor man zur Reduktion schreitet.) Den so erhaltenen Rückstand löst man in etwa 30 ccm Wasser auf, gibt noch einige Tropfen Salzsäure, schließlich 5 ccm Alkohol hinzu, um die Chromsäure zu Chromoxyd zu reduzieren. Nachdem die Reduktion beendet, d. h. nachdem die Flüssigkeit nicht mehr nach Alkohol riecht, fügt man Ammoniak im Überschuß zu und erwärmt noch 10 bis 15 Minuten auf dem Wasserbade; es empfiehlt sich, in der Regel auch

noch etwas Wasser hinzufügen, da durch das wegen der Reduktion nötige längere Erwärmen die Flüssigkeit leicht zu konzentriert wird. Der Niederschlag entsteht nicht sofort, sondern erfolgt erst, wenigstens deutlich wahrnehmbar, nach einiger Zeit. Derselbe wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und gewogen. Aus der erhaltenen Menge Cr_2O_3 wird der Gehalt an CrO_3 berechnet.

Das ammoniakalische Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und alsdann die etwa vorhandene Schwefelsäure als Baryumsulfat und in bekannter Weise weiter bestimmt.

Die auf dem Filter zurückgebliebenen Karbonate von Kalk und Blei bzw. Bleisuperoxyd werden in Salzsäure unter Chlorentwicklung gelöst und Blei und Kalk nach den bekannten analytischen Methoden ermittelt. Die Fällung von Blei mit Schwefelwasserstoff muß entweder in ganz schwach salzsaurer oder noch besser in essigsaurer Lösung vorgenommen werden, da sonst leicht nicht alles Blei gefällt wird; auch empfiehlt es sich nicht, das Blei als Sulfid, sondern als Sulfat zu wägen. Auf diese Weise kann in dem Filtrat vom Bleisulfat auch auf Zink geprüft werden, das in essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ebenfalls gefällt worden ist.

Man kann das Fällen mit Schwefelwasserstoff auch vollständig umgehen, vorausgesetzt, daß die Lösung kein Zink neben Kalk enthält und genügend Brom hinzugesetzt war, so daß alles Bleikarbonat in Bleisuperoxyd übergeführt worden ist.

Man behandelt dann den schwarzen Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, worin Kalk leicht löslich, Bleisuperoxyd aber vollständig unlöslich ist, und bestimmt das unlösliche Bleisuperoxyd als Bleisulfat durch Auflösen in Salzsäure und Eindampfen der salzsauren Lösung mit Schwefelsäure, oder aber titrimetrisch, indem man das Filter mit dem Bleisuperoxyd in eine Porzellanschale legt, mit verdünnter Salpetersäure (etwa 10 ccm) übergießt und nun 20 ccm $^1/_5$ N.-Oxalsäure hinzufügt und zum Sieden erhitzt. Die nicht verbrauchte Oxalsäure wird mit $^1/_5$ N.-Chamäleonlösung zurücktitriert. 1 ccm $^1/_5$ N.-Lösung entspricht = 20,69 mg Blei, resp. 22,29 mg Bleioxyd.

Nach M. Willenz (Bull. Assoc. **1898**, 163; Fischer, Jahresber. **1898**, 417) wird zur vollständigen Analyse der Chromfarben 1 g der feingepulverten Ware bei gelinder Wärme mit 100 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 20) behandelt, die klare Flüssigkeit filtriert, der möglichst im Becherglas zu belassende Niederschlag sowie das Filter mit warmem Wasser ausgewaschen. In dem Filtrat, in welches Calciumkarbonat und Calciumsulfat übergegangen, bestimmt man Calcium und Schwefelsäure. Der Rückstand wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 50 ccm Ammonium-

acetatlösung (spez. Gewicht 1,04) digeriert. Dieselbe soll neutral oder schwach alkalisch sein. Man dekantiert und wäscht mit warmem Wasser wie vorher; in Lösung geht Bleisulfat, zu dessen Bestimmung die Flüssigkeit in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand nach Verjagung von Ammoniak und Essigsäure mit Schwefelsäure geglüht wird. Das bei der Behandlung mit Ammoniumacetat Unlösliche kann Bleichromat, Baryumsulfat und Tonerde enthalten. Man suspendiert in 50 ccm Wasser, fügt 25 ccm Kalilauge (112 g KOH in 1 l) zu und kocht etwa 10 Minuten; Tonerde und Baryumsulfat bleiben unverändert und können durch die gewöhnlichen Verfahren getrennt werden; in Lösung geht Bleichromat unter Bildung von Kaliumchromat und Kaliumplumbat.

c) Chromorange (und Chromrot). Hier handelt es sich — abgesehen von den mit dem Chromgelb gemeinsamen Prüfungen — noch um die Bestimmung des basischen Bleioxydes. Eine feingepulverte Probe wird mit Essigsäure behandelt, wodurch nur das basische Bleioxyd gelöst wird. Das zurückbleibende neutrale Bleichromat wird nach dem Trocknen gewogen und die Menge des basischen Bleioxydes aus der Differenz gefunden.

2. Kasseler Gelb. Basisches Chlorblei, von wechselnder Zusammensetzung, häufig der Formel $Pb\,Cl_2 + 7\,Pb\,O$ entsprechend. 10 Tl. Mennige und 1 Tl. Salmiak werden bis zum Schmelzen erhitzt, wobei sich auf dem Boden des Tiegels metallisches Blei abscheidet, während sich darüber das gelbe Bleioxyd-Chlorblei befindet. Für die Emailmalerei bereitet man sich ein tonerdehaltiges Kasseler Gelb, indem man gleiche Teile Bleiweiß, Salmiak und Alaun in einem Schmelztiegel erhitzt. Das Kasseler Gelb ist durch das Chromgelb zum Teil verdrängt.

Das (häufig wechselnde) Verhältnis des Chlorbleis zum Oxyd wird bestimmt, indem man die Farbe unter Vermeidung von Chlorentwicklung in verdünnter Salpetersäure und sehr viel warmem Wasser löst, mit Silberlösung fällt und aus dem Chlorsilber das vorhandene Chlorblei berechnet. Montpellier Gelb, Turners Patentgelb sind ebenfalls basische Bleichloride.

III. Grüne Farben.

1. Kupferfarben. a) Schweinfurter Grün (Neuwieder, Wiener, Pariser, Mitis-, Kirchberger, Kaiser-, Papageigrün etc.). Eine Doppelverbindung von neutralem essigsauren Kupfer mit arsenigsaurem Kupfer von der Formel $Cu\,(C_2\,H_3\,O_2)_2 \,.\, 3\,Cu\,As_2\,O_4$. Annähernd gleiche Teile arseniger Säure und neutralen Grünspans werden jeder für sich in Wasser

gelöst und die siedend heißen konzentrierten Lösungen in einen Fällungsbottich fließen gelassen; der sich bildende, anfänglich olivengrüne Niederschlag wird nach einigen Stunden intensiv grün. Oder man mischt siedende Lösungen von Kupfervitriol und arsenigsaurem Natron, setzt etwas Essigsäure zu und läßt dann stehen.

Der Glanz und das Feuer der Farbe wird um so größer, je größere Krystalle gebildet werden. Je reicher der Grünspan an Essigsäure ist, ein desto schöneres Grün erhält man. Der deutsche Grünspan, welcher in Kugeln vorkommt, steht nach Mierzinski (Die Erd-, Mineral- und Lackfarben **1881**, 282) dem französischen in Säcken nach, und unter den letzteren ist die grüne Sorte von Grenoble der blauen von Montpellier vorzuziehen, nicht nur wegen des größeren Gehaltes an Essigsäure, sondern auch wegen der Reinheit und Anwesenheit von Traubenkernen.

Das Schweinfurter Grün wird häufig noch mit Gips, Schwerspat, schwefelsaurem Blei, Chromgelb etc. getönt; derartige Mischungen führen Namen, wie Neuwieder Grün, Kaisergrün etc. etc. Reines Schweinfurter Grün löst sich vollständig in Ätzammoniak und Säuren. Beim Erhitzen in einer Probierröhre entwickelt es den Kakodylgeruch. Je heller die Farbe des Schweinfurter Grüns, desto mehr Arsen enthält es.

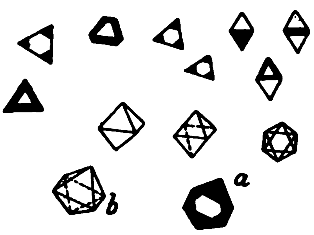
Mineralische Beimengungen werden wie folgt nachgewiesen (s. auch Thomas B. Stillmann, Chem. News **1899**, 251—261). Aufbrausen beim Lösen in Säure weist auf kohlensaures Kupferoxyd hin. Ein hierbei verbleibender unlöslicher Rückstand kann Ton, Schwerspat und Gips enthalten. Wird die salzsaure Lösung mit kohlensaurem Ammoniak im Überschuß versetzt, so kann ein entstehender Niederschlag Tonerde, Kalk und Magnesia enthalten. Zum Nachweis von Chromgelb (Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen **1889**, 352) löst man in Salzsäure (wobei oft schon ein weißer, durch viel Wasser verschwindender Niederschlag erfolgt), verdünnt mit Wasser, setzt Schwefelsäure zu, filtriert vom schwefelsauren Bleioxyd ab, kocht das Filtrat unter Zusatz von Weingeist und versetzt alsdann mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch Chromoxydhydrat gefällt wird.

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes löst man das Schweinfurter Grün in Salzsäure, versetzt mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak, filtriert vom etwa gebildeten Niederschlag (Tonerde, Kalk, Magnesia) ab und fällt im kochenden Filtrat das Kupferoxyd mit Natronlauge.

Beachtung verdient auch die mikroskopische Prüfung des Grüns. Zur Untersuchung verwendet man das Grün am besten, indem man es mit einem Tropfen Glyzerin auf dem Objektträger, ohne zu reiben, mischt und ein Deckglas auflegt (Vergrößerung bei dunkleren

Grünen etwa 200, bei helleren 400—500). Sehr leicht lassen sich durch mikroskopische Prüfung Schwerspat und Leichtspat (natürlich vorkommender, gemahlener Gips) erkennen. Das Vorkommen von Arsenik-Oktaedern (Fig. 150) zeigt an, daß man es mit einem (nach der Grünspan-Methode bereiteten) Grünspan-Grün zu tun hat (vergl. Zsch. angew. Ch. **1888**, 47).

Fig. 150.



S. Avery und H. T. Beans (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**, 111; Chem. Centralblatt **1901**, I, 992) zeigen, daß die bisherigen Verfahren zur Bestimmung des löslichen Arsentrioxyds im Pariser Grün, die wesentlich auf der Extraktion mit Wasser beruhen, unbrauchbar sind, und empfehlen folgende Arbeitsweise. Man erhitzt 1 g Pariser Grün 5 Min. mit 25 ccm einer Natriumacetatlösung (12,5 g im Liter), kühlt ab, füllt auf 100 ccm auf und titriert einen aliquoten Teil mit Jodlösung.

J. K. Haywood (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 963; Chem. Centralbl. **1903**, II, 1256) schlägt eine Modifikation der Avery-Beansschen Methode zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Arsentrioxyd vor. Jene gibt sehr gute Resultate, wenn Proben von reinem Pariser Grün zur Untersuchung gelangen; ist aber viel freies As_2O_3 zugegen, so fallen die Resultate zu niedrig aus. Man verfährt deshalb folgendermaßen. 2 g des Durchschnittsmusters werden im Achatmörser gepulvert, 0,3—0,4 g davon in einem Becherglase mit 25 ccm Wasser und tropfenweise und unter beständigem Rühren mit konz. Salzsäure versetzt, bis aller Farbstoff in Lösung gegangen. Das freie As_2O_3 bleibt zurück, wird abfiltriert und gewaschen. Im Filtrat wird As_2O_3 nach den Angaben von Avery-Beans bestimmt. Filtrat, Rückstand und das zum Spülen des Trichters benutzte Wasser werden in das Becherglas gebracht, mit 5 g $NaHCO_3$ versetzt und gekocht, bis As_2O_3 vollkommen in Lösung gegangen ist (5—10 Min.). Die abgekühlte Lösung wird unter Zusatz eines Tropfens Methylorange angesäuert, dann mit $NaHCO_3$ wieder alkalisch gemacht und nach Zugabe von Stärkelösung mit Jodlösung titriert.

In solchen Fällen, d. h. wenn freies As_2O_3 vorhanden, empfiehlt S. Avery (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 1096; Chem. Centralbl. **1903**, II, 1473) folgende Behandlung. Die Probe wird auf je 0,1 g mit 5 bis 10 ccm HCl (ca. $^1/_2$ N.) gelinde erwärmt. Tritt nicht vollständige Lösung ein, so wird kalt gesättigte Natriumacetatlösung (ca. 3 g Salz auf 0,1 g der Probe) zugefügt und gekocht, bis alles As_2O_3 gelöst ist. Vor dem Zusatz des Acetats muß alles Kupfer in Lösung gegangen sein. Ist alles

gelöst, so wird Alkalitartrat und festes Dikarbonat zugesetzt und die verdünnte Lösung wie üblich titriert.

Analysen von Pariser Grün. Von L. L. van Slyke und W. H. Andrews (New York Agricultural Exp. Stat. Geneva N. Y. Bull. No. 222, 265; Chem. Centralbl. 1903, I, 895). 44 im Jahre 1902 untersuchte Handelsproben enthielten:

55,39—61,40,	im Mittel	57,10	Proz.	As_2O_3
0,61— 1,35,	- -	1,01	-	wasserlösliches As_2O_3,
27,03—30,79,	- -	29,41	-	CuO,
50,63—57,60,	- -	55,10	-	mit Kupfer verbundene As_2O_3.

b) Casselmanns Grün. Nach dem Schweinfurter Grün entschieden die schönste aller Kupferfarben. Eine siedend heiße Lösung von Kupfervitriol wird mit einer siedenden Lösung von essigsaurem Alkali vermischt. Der Niederschlag ist ein basisches Kupferoxydsalz von der Formel $CuSO_4 . 3\,Cu(OH)_2 . 4\,H_2O$ und gibt getrocknet und gerieben eine hellgrüne Farbe von außerordentlichem Feuer.

c) Braunschweiger Grün. Basisch kohlensaures Kupferoxyd $CuCO_3 . Cu(OH)_2$. Kupfervitriol oder (durch Zersetzen von diesem mit Kochsalz erhaltenes) Kupferchlorid wird mit kohlensaurem Alkali gefällt, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen, zur Erhöhung des Farbentones mit größeren Mengen von Wasser behandelt und mit Permanentweiß, Schwerspat, Zinkweiß, Gips, Schweinfurter Grün getönt.

d) Scheeles Grün (Mineralgrün), eine grasgrüne, selten mehr angewendete Verbindung von arsensaurem Kupfer mit Kupferhydroxyd, von der Formel $Cu_2As_2O_6 . 2\,H_2O$.

2. *Kobaltgrün* (Rinmansches Grün, Zinkgrün, Sächsisch-Grün). Die dem Kobaltultramarin (S. 801) entsprechende grüne Verbindung, in welcher die Tonerde durch Zinkoxyd ersetzt ist. Ein Gemenge von Zinkvitriol- und Kobaltoxydullösung wird mit Soda gefällt und der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag geglüht. Oder man mischt Chlorroseokobaltiak mit Zinkweiß und erhitzt das Gemisch bei schwacher Rotglut, solange noch Chlorzinkdämpfe entweichen. Mittlere prozentige Zusammensetzung 88 Tl. Zinkoxyd und 12 Tl. Kobaltoxydul.

3. *Chromfarben.* a) Mischungen von Chromgelb mit blauen Farben. Von letzteren werden am häufigsten Berliner Blau, aber auch Ultramarin und Kupferfarben angewendet. Man übergießt mit kalter Salzsäure. Bleibt das Chromgrün unverändert, so enthält es Berliner Blau; wird es schwarz, so besteht die blaue Farbe aus Ultramarin; scheidet sich gelbes Bleichromat über der grün gefärbten Lösung ab, so weist dies auf eine blaue Kupferfarbe hin. Das aus Chromgelb und

Berliner Blau erhaltene Chromgrün färbt sich beim Übergießen mit Kalilauge in der Kälte schon gelb oder rot und beim Kochen mit Salzsäure und Alkohol blau.

b) Guignets Grün. $Cr_2O_3 + 2H_2O$. Kann dargestellt werden, indem man ein Gemenge von Kaliumbichromat und krystallisierter Borsäure vorsichtig bei Rotglühhitze kalziniert. Das gebildete grüne borsaure Chromoxyd-Kali zersetzt sich mit Wasser unter gleichzeitiger Änderung der Farbennuance und beträchtlicher Auflockerung in sich lösende Borsäure und borsaures Kali, während Chromoxydhydrat ungelöst zurückbleibt. Dasselbe hat die bemerkenswerte Eigenschaft, in kochender Salzsäure so gut wie unlöslich zu sein.

c) Chromhydrat (Smaragd-, Mittler-, Schnitzer-, Pannetiers-, Arnaudons-, Matthieu-Plessys-Grün) von der Formel $2Cr_2O_3 . 3H_2O$ (oft in Verbindung mit Borsäure, Phosphorsäure oder Arsensäure). Kommt als Ersatz des Schweinfurter Grüns in den Handel.

Auch d) das wasserfreie Chromoxyd wird vielfach (in der Buntglasfabrikation, Porzellan- und Glasmalerei und gleich dem Kobaltultramarin als auf photographischem Wege nicht reproduzierbare Druckfarbe für Banknoten) angewendet.

IV. Rote Farben.

1. Eisenfarben. a) Caput mortuum (Kolkothar, Englischrot, Polierrot). Als Nebenprodukt bei der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure gewonnen, aber auch direkt dargestellt durch Kalzinieren von Eisensulfat oder aus dem Alaunschlamm. Das bei der Fabrikation von Oleum gewonnene Caput mortuum wird, nachdem es aus den Tonretorten gezogen, mit wechselnden Mengen Kochsalz bei verschiedenen Temperaturen geglüht, wodurch die Nuancen gelb, braun, violett etc. erhalten werden. Indem man diese Nuancen wieder mit neuem Caput mortuum vermischt, erhält man die zahlreichen (weit über 20) Farbennuancen, in welchen das Caput mortuum im Handel sich findet.

Es ist eine sehr billige, dauerhafte Farbe von enormer Deckkraft. Ihr Übelstand ist der Gehalt an freier Schwefelsäure.

Bei den Eisenoxydfarben kommt hauptsächlich der Farbton, der Glanz, die Feinheit der Mahlung, die Deckkraft, die Dauerhaftigkeit des Anstriches u. s. w. in Betracht. Bei einem Schleif- und Poliermittel ist aber die Härte und der Feinheitsgrad des Fabrikates von größter Bedeutung.

Zur Untersuchung von Polierrot werden nach Cl. Munkert (Zsch. angew. Chem. **1900**, 593; Fischer, Jahresber. **1900**, 474) 2 g längere

Zeit mit konz. Salzsäure gekocht, nach erfolgter vollständiger Lösung des Eisenoxyds die Masse zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Säure aufgenommen und von der ungelöst bleibenden Mineralsubstanz abfiltriert. Von dem 250 ccm betragenden Filtrat finden 50 ccm nach Ausfällung des Eisens mit Ammoniak zur Bestimmung der Schwefelsäure und weitere 50 ccm zur Ermittlung von Eisenoxyd, Tonerde, Kalk und Magnesia Verwendung. Zur Bestimmung des Kupfers zersetzt man 10 g Substanz mit konz. Salzsäure, filtriert vom Ungelösten ab, reduziert die Eisenchloridlösung bei Säureüberschuß durch unterphosphorigsaures Natrium, fällt darauf das Kupfer mittels Schwefelwasserstoffs und bestimmt es auf elektrolytischem Wege.

Die mikroskopische Prüfung des säureunlöslichen Rückstandes (allfällig vorhandene, lösliche Kieselsäure kann durch eine Sodalösung entfernt werden) gibt einen wertvollen Aufschluß über die Art und Beschaffenheit der mineralischen Beimengungen, häufig auch über die Fabrikationsmethode.

Sammetrot ist ein rotbraunes Pulver, das aus Eisenoxyd besteht, welches durch ein Gemenge von spritlöslichem Rosanilinblau und etwas Fuchsin gefärbt ist (Dingl. Journ. 1898, **308**, 155). Über den Nachweis der letzteren siehe Bd. III.

b) Eisenmennige. Ein Gemisch aus 75 Tl. gepulvertem Blutstein (Varietät des Roteisensteins) und 25 Tl. geschlämmtem roten Bolus (eisenoxydhaltigem Ton). (Ein gleichbenanntes Produkt wird auch durch Rösten und Mahlen in Pyritrückständen erhalten). Diese neuere Farbe wird vielfach, namentlich als erster Anstrich auf Eisen, Holz und Töpferwaren angewendet. Sie hat vor Kolkothar den Vorzug, keine freie Säure zu enthalten und das damit bestrichene Eisen völlig vor Rost zu schützen. Vor Mennige hat sie den Vorzug, halb so billig und nicht giftig zu sein.

Der Wert der Eisenmennige richtet sich nach dem Gehalt an Eisenoxyd und nach dem Brenngrade. Mit dem Steigen des letzteren wächst der Gehalt an Eisenoxyd, ohne daß dessen Löslichkeit in Salzsäure abnimmt. Gleichzeitig steigt auch das spez. Gewicht der Mennige. Bei Abwesenheit schwerer Verfälschungsmittel, die durch eine qualitative Prüfung leicht erkannt werden können, gibt daher das spez. Gewicht einen Anhaltspunkt für die Beurteilung des Brenngrades. Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften und des Preises würde am besten den Bedürfnissen der Praxis entsprechen ein Material mit dem spez. Gew. 4,2. Mit dem spez. Gewicht wächst die Säure- bezw. Wetterbeständigkeit, die durch Kochproben mit verdünnten Säuren bestimmt werden kann. Eine feinere Verteilung des Materials, wodurch die Deckkraft einer Anstrichmasse vermehrt wird, ruft keine Verringerung der Säure-

beständigkeit hervor. Letztere ist lediglich abhängig vom Grade der Hitze bei der Fabrikation (H. Baucke, Zsch. anal. Chem. 1898, 668; Fischer, Jahresber. 1898, 418).

2. Mennige. Dargestellt durch Erhitzen von Bleiglätte in einem Flammofen bei Luftzutritt oder durch Erhitzen von schwefelsaurem Blei mit Natronsalpeter und Soda und Auslaugen der Masse mit Wasser, wobei Mennige zurückbleibt, während schwefelsaures und salpetrigsaures Natron gelöst werden. Die sogen. Orangemennige, welche lockerer als die gewöhnliche Mennige ist und eine weit lebhaftere Farbe hat, wird durch Rösten von reinem Bleiweiß bei oxydierender Flamme und einer kaum zur Rotglühhitze gesteigerten Temperatur dargestellt.

Wismut im Blei ist schädlich für die Farbe der Mennige (O. Herting, Chem.-Ztg. 1903, 933).

a) Prüfung der Bleiglätte (Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen, 6. Aufl., S. 355). Dies ist unreines Bleioxyd, während das Massikot reines Bleioxyd sein soll. Beide Produkte sollen sich ganz in Salpetersäure auflösen, aus der salpetersauren Lösung soll Schwefelsäure alles ausfällen, so daß beim Abdampfen der vom Niederschlage abfiltrierten Flüssigkeit nach Verdunstung der Salpetersäure und etwas überschüssig zugesetzten Schwefelsäure nur ein ganz unbedeutender Rückstand bleiben soll. Zum Nachweis von Kalksalzen löst man in verdünnter Salpetersäure bei Vermeidung eines Überschusses, verdünnt die Lösung mit Wasser und leitet in dieselbe Schwefelwasserstoffgas ein, bis dieselbe stark darnach riecht. Nach dem Filtrieren darf durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak kein Niederschlag entstehen. Entweichende Kohlensäure beim Übergießen mit Säure weist auf kohlensauren Kalk oder kohlensaures Bleioxyd hin. Letzteres ist vorhanden, falls im vorhergehenden Versuche kein Kalk gefunden wurde. Die Kohlensäure bestimmt man in einem Kohlensäureapparat. Erdige Teile, Ziegelmehl, Rötel, roter Ocker sind entweder unlöslich in Salpetersäure oder befinden sich in der Lösung nach Abscheidung des Bleies durch Schwefelsäure; das Nämliche gilt für Eisenoxyd, das manchmal in der Glätte getroffen wird. Zinnsäure bleibt in dem in Salpetersäure ungelösten Teil, ist jedoch selten in namhafter Menge in der Glätte enthalten. Kupfer weist man durch Digestion einer kleinen Probe mit Ätzammoniak nach, dies wird bei nur einigermaßen beträchtlichem Kupfergehalt bläulich. Glätte und Mennige, welche für die Glasfabrikation verwendet werden, müssen durchaus frei von Kupferoxyd und Eisenoxyd sein (siehe den genauen Nachweis derselben im Abschnitte „Glas“).

Nach Salzer (Pharm. Centr. 29, 645; Zsch. anal. Ch. 1889, 734) kommt zuweilen salpetrige Säure und Gips in der Bleiglätte vor.

b) **Prüfung der Mennige.** Diese ist zwar reiner als Bleiglätte, kann aber doch alle bei dieser angeführten Verunreinigungen haben, auf welche genau wie bei Bleiglätte geprüft wird.

Die Mennige ist ein scharlachrotes, beim Erhitzen violett und schwarz werdendes Pulver, löslich in Eisessig und unter Kohlensäureentwickelung in einem Gemisch von Salpetersäure mit Oxalsäure oder Zuckerlösung, wobei Verfälschungen wie Ziegelmehl, Eisenoxyd u. s. w. zurückbleiben, sowie ferner nach Opificius (Chem.-Ztg. **1888**, 477) leicht löslich in Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. und etwas metallischem Kupfer. Salpetersäure, wäßrige Essigsäure bilden Bleisalze unter Abscheidung von Superoxyd. Wenig konzentrierte Salzsäure wirkt ebenso; konzentrierte überschüssige Salzsäure liefert Bleichlorid und Chlor. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt sie unter Sauerstoffentwickelung und Bildung von Bleisulfat. Natronlauge ist ohne Einwirkung.

Nach Frühling (Zsch. angew. Chem. **1889**, 68) soll der beim Behandeln der Mennige mit verdünnter Salpetersäure und einer Lösung von Zucker verbleibende unlösliche Rückstand nicht mehr als 1 Proz. betragen, wenn die Mennige für pharmazeutische Zwecke (Pflaster) verwendet werden soll; er kann dagegen unbedenklich bis 10 Proz. steigen, wenn es sich um eine Verwendung der Mennige zur Herstellung von Ölfarben, Metallanstrichen, Dichtungen für Dampfröhren u. dgl. handelt. Ein noch wesentlich höherer unlöslicher Rückstand beeinträchtigt aber die Bindefähigkeit der Mennige und ihre Deckkraft als Farbe.

Maßanalytisch bestimmt man den Wert der Mennige (Gehalt an Superoxyd) nach A. Lux. Die Mennige wird in einer Porzellanschale mit nicht zu wenig verdünnter Salpetersäure erhitzt, bis das Bleioxyd gelöst ist. Hierauf setzt man 50 ccm einer $^1/_5$ Normaloxalsäure hinzu und titriert in der siedenden Flüssigkeit den Überschuß von Oxalsäure mit Chamäleonlösung zurück. In derselben Flüssigkeit kann man den Gesamtbleigehalt durch Neutralisieren mit Ammoniak, Zusatz von essigsaurem Ammoniak und Titrieren mit Chromatlösung bestimmen, oder man löst die geglühte Mennige in Salpetersäure und fällt das Blei durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol.

Glüht man Mennige im bedeckten Tiegel, so verlieren gute Sorten 2,4—2,6 Proz. Sauerstoff, schlechtere weniger, bis herab zu 1,3 Proz. Eine Wertbestimmung der Mennige kann auch mittels der Bunsenschen Chlormethode erfolgen, indem man etwa $^1/_2$ g mit Salzsäure destilliert und das ausgeschiedene Jod titrimetrisch ermittelt (siehe aber die Bemerkung im folgenden).

Eine sehr einfache, elegante und genaue Methode zur Bestimmung des roten Bleioxydes, Pb_3O_4, in der Mennige ist diejenige von Topf (Zsch. anal. Chem. **1887**, 296), welche wieder eine Modi-

fikation des Verfahrens von Diehl (Dingl. **246**, 196) ist. Etwa 5 g Substanz werden mit ca. 12 g Jodkalium, Essigsäure[1]) und ca. 100 bis 120 g essigsaurem Natron[2]) versetzt, die (ohne Mitwirkung von Wärme rasch erhaltene) Lösung wird auf 250 oder 500 ccm gebracht und mit Thiosulfat das ausgeschiedene Jod zurücktitriert. Es ist ein besonderer Vorteil dieser Methode, daß ein Gehalt an Salpetersäure, bezw. salpetersauren Salzen, wie er namentlich bei aus Mennige dargestelltem Bleisuperoxyd vorkommen kann, ohne Einfluß ist, während die Bunsensche Methode der Destillation (s. o.) Differenzen von 2—5 Proz. Bleisuperoxyd in diesem Falle geben kann.

H. Forestier (Zsch. angew. Chem. 1898, 176) bestimmt den Gehalt der Mennige an Unreinigkeiten folgendermaßen. 10 g Mennige werden in einem Kolben mit 10 g in 50—60 ccm siedenden Wassers gelöster Saccharose und 10 ccm Salpetersäure von 36° Bé. bis zum vollständigen Verschwinden der roten Farbe geschüttelt und durch ein tariertes Filter filtriert; ist die Menge an Verunreinigungen bedeutend, so muß obiges Gemisch $^1/_4$ Stunde erhitzt werden.

Zur Bestimmung des Pb_3O_4 schlägt derselbe Essigsäure vor:

$$Pb_3O_4 + 4\,C_2H_4O_2 = PbO_2 + 2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O.$$

1 g Mennige wird mit 10 ccm Essigsäure von 10° und 20 ccm destilliertem Wasser auf dem Wasserbade während $^1/_2$ Stunde erwärmt. Das ausgeschiedene Bleisuperoxyd wird durch direkte Wägung oder Titration bestimmt.

Tocher (Pharm. Journ. **64**, 310; Zsch. angew. Chem. **1900**, 392) empfiehlt folgende Modifikation eines von Sutton angegebenen Verfahrens zur Bestimmung des Gehaltes der Mennige an Bleisuperoxyd.

2,064 g Mennige werden mit 50 ccm N.-Salpetersäure (1,05 spez. Gew.) kalt behandelt; PbO löst sich und PbO_2 bleibt ungelöst. Erhitzt man nun bis fast zum Sieden und setzt 50 ccm $^1/_5$ N.-Oxalsäure zu, so wird das PbO_2 fast vollständig gelöst; man versetzt nun mit etwas verd. Schwefelsäure und titriert mit $^1/_5$ N.-Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung. Die Anzahl ccm der verbrauchten Permanganatlösung abgezogen von 50 gibt den Prozentgehalt der Mennige an Bleisuperoxyd an.

Er empfiehlt auch noch eine Methode, bei welcher Mennige mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gew., dann mit $Ba(OH)_2$, Na_2SO_4, H_2SO_4, Oxalsäure und Permanganat behandelt wird.

---

[1]) Es darf nicht stärkere als 50-proz. Essigsäure verwendet werden.

[2]) Dieses löst das gebildete Jodmetall, hier Jodblei, auf. Wegen der bedeutenden Abkühlung der Flüssigkeit beim Lösen dieser reichlichen Menge von essigsaurem Natron taucht man den Kolben einige Male in warmes Wasser.

Zur volumetrischen Bestimmung von Mennige benutzt E. Szlerkhers (Ann. Chim. anal. appl. 7, 214; Chem. Centralbl. 1902, II, 305) Natriumnitrit, welches mit PbO_2 nach folgender Gleichung reagiert:

$$PbO_2 + 2\,HNO_3 + NaNO_2 = Pb(NO_3)_2 + NaNO_3 + H_2O.$$

5 g Minium werden mit 100 ccm siedendem Wasser und 5—7 ccm reiner Salpetersäure $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, auf ca. 50° abkühlen gelassen und tropfenweise mit einem Überschuß einer titrierten Natriumnitritlösung (ca. 1-proz.) versetzt; das unangegriffene Nitrit wird mit $KMnO_4$-Lösung (0,8-proz.) zurücktitriert.

Nach M. Liebig jr. (Zsch. angew. Chem. 14, 828 (1901)) werden 0,5 g der fein gebeutelten Mennige in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen mit 25 ccm $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfat und 10 ccm einer etwa 30-proz. Essigsäure versetzt, durch Schütteln gelöst, 10 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) und 2—3 ccm Jodzinkstärkelösung zugegeben und mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zurücktitriert. Die verbrauchte Zahl ccm Jodlösung, multipliziert mit 239, ergibt die Prozente PbO_2 in der Mennige. Das Ende der Reaktion ist durch den Umschlag der Farbe des zitronengelben Jodbleies in ein schmutziges Dunkelgelb scharf zu erkennen.

Es kommen im Handel auch Erzeugnisse vor, welche ihre meist feurige Färbung auf künstlichem Wege, in der Regel durch Färben mit Eosin- oder Azofarben oder durch Niederschlagen solcher auf die Mineralfarbe, erhalten haben.

„Carminette gelb“ (M. Bottler, Dingl. Journ. 1898, 308, 153), ein schweres, feurigrotes Pulver, gibt, mit destilliertem Wasser erwärmt, eine rosafarbene Lösung mit schön grüner Fluoreszenz, während der größte Teil in Wasser unlöslich bleibt, und besteht aus Mennige, welche durch „Eosin gelblich“ gefärbt ist.

„Carminette blau“ ist dem vorigen ähnlich und besteht aus einer um eine Nuance dunkler (wie die vorige Sorte) gefärbten Mennige, welche mit einem blaustichigen Eosin gefärbt ist.

Ähnlich beschaffen sind die als „Carminette blaurot, rötlichgelb, feurigrot, feurigdunkel“ bezeichneten Produkte.

„Zinnoberimitation“ oder „Zinnoberersatz bläulich und gelblich“ bestehen ebenfalls aus Mennige, die mit Rose bengale bezw. einer Mischung dieses Farbstoffes mit etwas Cochenillescharlach 2 R gefärbt ist.

Granatrot (M. Bottler, Dingl. Journ. 1898, 308, 153), ein feurigrotes, schweres Pulver, ist mit Coccin gefärbte Mennige, während eine andere Sorte aus Orangemennige, die mit Ponceau 2 R und 3 R gefärbt ist, besteht.

Zur Untersuchung behufs Abscheidung und Isolierung der künst-·hen Farbstoffe behandelt man die Produkte kalt und warm mit destil-

liertem Wasser und Alkohol von 70 Proz. Entsteht mit Wasser eine gefärbte Flüssigkeit, so dampft man diese auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit Alkohol extrahiert und, falls etwas in Lösung geht, der Alkohol abdestilliert. Die gewonnenen Trockenrückstände werden nun den üblichen Reaktionen unterworfen (s. organische Farbstoffe). Namentlich prüft man mit Tanninreaktiv, mit konzentrierter Schwefelsäure, mit Reduktionsmitteln u. s. w.

3. Zinnober. Diese schönste hochrote Mineralfarbe kommt im Handel entweder in ganzen, selten verunreinigten Stücken oder als pulverförmige Masse vor. Er wird entweder durch Sublimation oder (weit häufiger) auf nassem Wege erhalten. Am Lichte wird der Zinnober mit der Zeit dunkel, zuletzt schwarz; es ist nicht gewiß, ob diese Umänderung einem Übergang der krystallinischen Modifikation in die amorphe oder einer Zersetzung des Sulfids in Sulfür und Schwefel zuzuschreiben ist. Bei manchen Sorten Zinnober tritt diese Farbenänderung schon nach Wochen, bei anderen erst nach Jahren ein. Die Größe der Krystalle bedingt die verschiedenen Nuancen in der Farbe. Der auf nassem Wege dargestellte Zinnober (Vermillon) besitzt mehr Feuer in der Farbe als der sublimierte, welchem wieder mehr chemische Beständigkeit zukommt.

Der Zinnober ist löslich in Königswasser und besonders leicht in Bromsalzsäure. Beim Erhitzen geht seine Farbe der Reihe nach ins Bläuliche, Braune und Schwarze über, worauf er mit blauer Flamme verbrennt und sich gänzlich verflüchtigt. Verunreinigungen wie Eisenoxyd, Ziegelmehl, Mennige, Chromrot bleiben hierbei zurück, während Drachenblut (Bd. III) sich durch brenzligen Geruch und dadurch zu erkennen gibt, daß der Zinnober mit Weingeist erwärmt eine rote Lösung gibt. Der auf nassem Wege dargestellte Zinnober kann metallisches Quecksilber oder (infolge der vorgenommenen Entfernung desselben mit verdünnter Salpetersäure) salpetersaures Quecksilber enthalten. Der Gehalt an ersterem begünstigt die oben erwähnte mißliche Farbenänderung am Lichte. Zur Erkennung desselben erwärmt man eine Probe mit Salpetersäure von 1,20 spez. Gewicht und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein. Eine beim Übergießen mit kalter Schwefelkalium- oder Schwefelnatriumlösung eintretende dunklere Färbung weist salpetersaures Quecksilberoxyd nach. Freier Schwefel hinterläßt einen schwarzen Fleck, wenn man eine Probe auf Messingblech befeuchtet. Zum Nachweis von Schwefelarsen kocht man mit Natronlauge, säuert schwach mit Salpetersäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein. (Gelber, in Schwefelammonium löslicher Niederschlag.) Salmiak erkennt man, indem man den Zinnober mit warmem Wasser behandelt und die wäßrige Lösung in bekannter Weise auf Ammoniaksalz prüft.

Unter Zinnoberrot kommt auch eine Farbe in den Handel, die aus Zinnober besteht, welcher mit Methyleosin gefärbt ist (Dingl. Journ. 1898, **308**, 154). (Nachweis des letztern siehe Bd. III.)

Karminzinnober besteht aus Zinnober mit etwas feinem Englischrot (wahrscheinlich erzeugt durch Glühen von oxalsaurem Eisen) (Dingl. Journ. 1898, **308**, 154).

4. ***Antimonzinnober*** (Antimonoxysulfuret) wird durch Einwirkung von Natrium- oder Calciumthiosulfat auf Antimonchlorür und Wasser bei Siedehitze dargestellt. Karminrotes, zartes, licht- und luftbeständiges Pulver von sammetähnlicher Beschaffenheit, welches als Ölfarbe vielleicht das reinste Rot (ohne Nuancen in Orange, Rosa oder Karmoisin, dagegen mit schwachem Stich ins Bräunliche) liefert. Kaustische Alkalien und Kalk zerstören die Farbe, auch als Wasserfarbe zeigt sie nur wenig Glanz.

V. Braune Farben.

1. ***Umbra*** (Umbraun, Kölnische Erde, Sizilianische Umbra, Kesselbraun). Eine sehr gute, aus stark eisenockerhaltiger, leicht abfärbender Braunkohle bestehende Farbe, welche ungebrannt oder gebrannt als Maler- und Anstrichfarbe Verwendung findet. Ungebrannt enthält sie bituminöse Stoffe.

2. ***Türkische Umbra.*** Eine aus verwitterten Eisenerzen entstandene ockerähnliche, geschlämmt hellbräunliche, gebrannt rotbraune bis dunkelbraune Masse. Wird in den Eisensteingruben in Thüringen gefunden. Dient zum Färben des Schnupftabaks und Handschuhleders, auch als Malerfarbe, steht aber an Güte der eigentlichen Umbra nach.

3. ***Kasseler Braun.*** Ist eine gepulverte und geschlämmte Braunkohle, welche als Öl- und Wasserfarbe angewendet wird, aber bei weitem nicht die Deckkraft von Umbra hat.

VI. Schwarze Farben.

Wir haben hier nur den ***Graphit*** zu besprechen. Der amorphe Graphit wird als Farbe, der blätterige, welcher vermöge seiner Struktur hoher Temperatur besser widersteht, zur Schmelztiegelfabrikation verwendet. Letzterer hat ein größeres spezifisches Gewicht als der amorphe. Dasselbe kann je nach der Varietät zwischen 2,1 und 2,5 betragen.

Der Graphit ist als Kohlenstoff gemischt mit eisenhaltigem Sand anzusehen. Seine Wertbestimmung geschieht nach H. Schwarz (Polyt. Centralbl. 1863, 1448) dadurch, daß man eine abgewogene Menge mit überschüssigem Bleioxyd in einem Schmelztiegel mischt, diesen gut be-

deckt und zum Schmelzen des Bleioxydes erhitzt. Nach dem Erkalten bestimmt man das Gewicht des am Boden sich findenden Bleiregulus und rechnet auf 207 Tl. Blei 6 Tl. reinen Graphit (oder 34,5 Tl. auf 1 Tl. Kohlenstoff). Diese Methode ist sehr genau.

Nach Wittstein wird die Untersuchung des Graphits wie folgt ausgeführt. 1 g fein gepulverter Graphit wird bis zur schwachen Rotglut erhitzt und der Gewichtsverlust als Wasser in Rechnung gebracht. Die getrocknete Substanz wird alsdann mit 3 g eines Gemenges von gleichen Äquivalenten kohlensauren Natrons und kohlensauren Kalis innig verrieben und das Ganze in einen Tiegel geschüttet. Hierauf legt man auf die Oberfläche der Mischung 1 g Kalihydrat (oder Natronhydrat) und erhitzt langsam bis zum Glühen. Die Masse kommt dabei ins Schmelzen, bläht sich auf und bildet oben eine Kruste, welche von Zeit zu Zeit mit einem starken Platindrahte hinuntergestoßen werden muß. Nach halbstündigem Schmelzen läßt man erkalten, weicht die Masse mit Wasser auf, erwärmt den Brei $^1/_4$ Stunde lang fast bis zum Kochen, filtriert, wäscht gut aus und stellt die gesamte Flüssigkeit beiseite. Der mit Wasser ausgelaugte Filterinhalt wird getrocknet, in ein Kölbchen getan, die Filterasche hinzugefügt und etwa 3 g Salzsäure von 1,18 spez. Gew. eingegossen. Nach einigen Minuten bemerkt man eine schwache Gelatinierung des Kolbeninhaltes, herrührend von der Zersetzung des noch gegenwärtigen kleinen Rückstandes von Alkalisilikat. Fügt man noch ein wenig mehr Salzsäure hinzu, so verschwindet die Gallerte wieder und die Kieselsäure bleibt dann gelöst. Nach etwa einstündiger Digestion verdünnt man mit Wasser, filtriert, wäscht aus und hat jetzt den reinen Kohlenstoff im Filter, welcher nach dem Trocknen und schwachen Glühen gewogen wird. Das saure Filtrat vereinigt man mit dem oben erhaltenen alkalischen, setzt noch Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu, verdampft zur Trockne und bestimmt Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd in bekannter Weise.

Vgl. auch das während des Drucks erschienene Buch von Donath: Der Graphit. Wien 1904.

VII. Weisse Farben.

1. Bleiweiss. In reinem Zustande blendend weiß, geruch- und geschmacklos, von der Zusammmensetzung $2\,PbCO_3 + Pb(OH)_2$. Käufliches Bleiweiß enthält im Durchschnitte 1—$2^1/_2$ Proz. Wasser, $83^1/_2$ bis 87 Proz. Bleioxyd und 11—16 Proz. Kohlensäure. Es wird nach der holländischen, deutschen oder nach der französischen Methode dargestellt. Bei ersterer werden spiralförmig gewundene Bleibleche und Essig enthaltende Töpfe in Pferdedünger eingesetzt. Der Essig wird

durch die Wärme des Düngers verdampft und bildet im Verein mit der aus letzterem entwickelten Kohlensäure und dem Sauerstoff der Luft bei der Einwirkung auf das Blei Bleiweiß. Dieses holländische Bleiweiß zeigt zuweilen eine eigentümliche Rotfärbung, welche durch eine dem Bleisuboxyd sehr nahestehende Verbindung verursacht wird und eine Folge fehlerhafter Darstellung (Mangel an Kohlensäure, ungenügend lange Einwirkung der Essigsäure auf das Blei) ist. Die färbenden Suboxyde verschwinden übrigens beim Auswaschprozeß. Nach dem deutschen (Kammer-) Verfahren hängt man in Kammern auf Latten dachförmig gebogene Bleiplatten auf und leitet Luft, Kohlensäure, Wasser- und Essigsäure ein. Bei dem französischen Verfahren wird Bleiglätte in Essigsäure gelöst, das gebildete neutrale Bleiacetat durch Behandeln mit Bleiglätte in basisches verwandelt und aus letzterem durch Einleiten von Kohlensäure unter Regeneration von neutralem Acetat Bleiweiß ausgefällt, welches ausgewaschen, auf mit Leinwandsäcken belegten Horden abtropfen gelassen, gepreßt und getrocknet wird.

Die Darstellung des neutralen Bleiacetats nach dem französischen Verfahren erfolgt durch Einleiten von Essigdämpfen in eine Batterie von Fässern, welche etwa je vier durchlöcherte, mit einer Schicht von Bleiglätte bedeckte Siebböden haben. Die Essigdämpfe treten von unten in die Fässer. Zur Erkennung der erreichten Neutralität benutzt man nach Pfund (Dingl. **216**, 336) eine einprozentige Lösung von Quecksilberchlorid. Versetzt man eine Lösung von krystallisiertem Bleizucker von durchaus beliebiger Konzentration und Temperatur mit etwa dem gleichen Raumteile dieser Lösung, so bleibt das Gemisch vollkommen klar. Löst man aber in der Bleiflüssigkeit auch nur eine Spur von Bleiglätte, oder versetzt man sie mit einem Tropfen Bleiessig, so entsteht auf Zusatz der Sublimatlösung sofort eine bedeutende weiße Trübung oder Fällung. Nimmt man den Versuch in der Art vor, daß man die Sublimatlösung zu einer kleinen Probe der Lauge allmählich, etwa in Tropfen, zusetzt, so tritt eine beim Umschütteln bleibende Trübung um so eher ein, je weiter die betreffende Lauge vom Neutralisationspunkte entfernt ist. Eine warme Lauge, die sich bei Zusatz des ersten Tropfens trübt, ist noch stark alkalisch, weniger, wenn dies etwa auf den sechsten Tropfen geschieht. Bleibt sie klar, wenn man etwa $1/2$ Volumen der Lösung zugesetzt hat, so erleidet sie auch bei beliebigem weiteren Zusatz keine Trübung mehr, d. h. die Flüssigkeit enthält nur neutrales Acetat. Die Prüfung ist am zuverlässigsten, wenn man gleiche Raumteile anwendet und die Sublimatlösung aus einer Bürette hinzufließen läßt. Die Acetatlösung wird den Fässern mittels eines etwas über dem Boden angebrachten Rotgußhähnchens entnommen und zu der Prüfung etwa 1 ccm in ein Probierglas direkt filtriert. Da bei dem

französischen Verfahren gleichzeitig mit der Fällung des Bleiweißes durch Kohlensäure neutrales Acetat regeneriert wird, so hat man also nur ein einziges Mal nötig, letzteres darzustellen.

Man muß zur Bereitung von Bleiweiß möglichst reines, weiches Blei anwenden. Ein Blei, welches etwa 0,003 Proz. Zink, 0,003 Proz. Eisen, 0,005 Proz. Antimon, 0,0006—0,0008 Proz. Silber und Spuren von Kupfer enthält, ist als ein zur Bleiweißfabrikation geeignetes zu bezeichnen. Wismut macht insofern eine Ausnahme, als es nicht nur nicht schädlich ist, sondern die Oxydation des Bleies begünstigt und ein ausgezeichnetes Produkt von großer Weiße und Deckkraft liefert. Der Wismutgehalt von amerikanischem Weichblei beträgt etwa 0,75 bis 1,00 Proz., der Silbergehalt ca. 0,0002 Proz. Läßt man bei dem holländischen Verfahren auf für die Bleiweißfabrikation zu hartes Blei die gewohnte Zeitdauer (d. h. in diesem Falle also zu kurz) die Essigdämpfe einwirken, so bilden sich die oben erwähnten roten Suboxyde.

Schädlich für die Bleiweißfabrikation ist ein Gehalt des Bleies an Eisen und Kupfer. Zur kolorimetrischen Schätzung derselben löst Neujean (Chem. Centralbl. 1870, 642) 20 g Blei (bei sehr reinem 40 g, bei sehr unreinem 10 g) in verdünnter Salpetersäure, fällt das Blei durch Schwefelsäure, dekantiert oder filtriert, dampft die Lösung auf ein kleines Volumen ab, versetzt die eine Hälfte derselben mit Rhodankalium, die andere mit überschüssigem Ammoniak und vergleicht die erhaltenen Färbungen mit in verschlossenen Röhren aufbewahrten „Normalfärbungen“ von bekanntem Gehalte an Eisen und Kupfer. Über die Schädlichkeit des Silbers vergl. oben S. 264 die Angaben von Krämer und Bannow.

Man mengt dem Bleiweiß verschiedene Stoffe bei, teils um seine Farbe zu nuancieren, teils um es billiger zu machen. „Venetianerweiß“ enthält gleiche Teile Bleiweiß und Schwerspat oder Blanc fixe. „Hamburger Weiß“ besteht aus 1 Tl. Bleiweiß und 2 Tl. Schwerspat und „Holländer Weiß“ aus 1 Tl. Bleiweiß und 3 Tl. Schwerspat; „Kremser Weiß“ ist mit Gummiwasser vermengtes und in Täfelchen geformtes Bleiweiß. Perlweiß ist mit etwas Berliner Blau oder Indigo oder vielleicht auch blauen Teerfarben versetzt.

Es scheint, als ob die Deckkraft des Bleiweißes mit dem größeren Gehalt an Hydroxyd zu- und mit dem wachsenden Gehalt an Bleikarbonat abnehme, so daß also eine Kohlensäurebestimmung im Bunsenschen Kohlensäureapparate einer Wertschätzung des Bleiweißes gleichkommt. Weise fand in

Bleiweiß	bester Qualität (sogenannter Blume)	11,16	Proz. Kohlensäure
-	zweiter Qualität (noch sehr gut) .	11,68	- -
-	dritter Qualität, noch vollkommen brauchbar	12,28	- -

Trommelrückstand, sehr schlechte Sorte . . 14,10 Proz. Kohlensäure
anormalen Produkten der Kammern, ganz
unbrauchbar . . . . 16,15 - -

Zur Kohlensäurebestimmung trocknet man eine fein zerriebene Probe bei 100° und wägt dann ab.

Das Bleiweiß wird versetzt oder gestreckt mit Schwerspat (Blanc fixe), schwefelsaurem Blei, Zinkweiß, Knochenasche, mit Witherit, Gips, Kreide[1]), Ton. Zum Nachweise solcher Beimengungen übergießt man mit verdünnter Salpetersäure; der Rückstand kann die Sulfate von Baryum, Calcium und Blei und Ton enthalten, welche nach bekannten Methoden getrennt werden. In der salpetersauren Lösung wird das Blei ausgefällt und im Filtrate Zink, phosphorsaurer Kalk (Knochenasche) Baryum, Calcium wie gewöhnlich nachgewiesen.

Die Ermittelung des (dem Gehalte an kohlensaurem Bleioxyd proportionalen) Glühverlustes dient zur Wertschätzung des Bleiweißes. Er wird bei unvermischten Sorten zwischen 13 und 16 Proz. variieren und durchschnittlich 14,5 Proz. betragen.

Einen Gehalt an Essigsäure findet man durch Übergießen mit Schwefelsäure und Zusatz einiger Tropfen Weingeist (Geruch nach Essigäther). Da das essigsaure Blei am wenigsten deckt, wird man nicht selten den Essigsäuregehalt bestimmen wollen. Man übergießt hierzu nach Stahlschmidt (Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen, 6. Aufl., I, 356) etwa 100 g Bleiweiß allmählich mit verdünnter Schwefelsäure in einer tubulierten und mit bis in die Flüssigkeit reichendem Trichterrohr versehenen Retorte, welche mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden ist. Nach Entweichen der Kohlensäure wird längere Zeit bis zum Kochen erhitzt und die übergehende Flüssigkeit, die keine übergespritzte Schwefelsäure enthalten darf, acidimetrisch geprüft.

Zur Ermittelung des Bleigehaltes löst Storer (Chem. N. 1870, 137) 2—3 g Bleiweiß in einem Becherglase in 100—150 ccm verdünnter Salzsäure bei 40—50° und bringt sofort ein blankes Stück reines Zink hinein. Dann wird auf ein glattes Filter dekantiert, in dem ein Stückchen metallisches Zink liegt. Der Rückstand im Becherglase (aus metallischem Blei bestehend) wird rasch mit heißem Wasser ausgewaschen und in einen Tiegel gebracht; das auf dem Filter gesammelte Blei spült man in eine Porzellanschale und vereinigt es nach Entfernung des Zinks mit dem Blei im Tiegel. Schließlich trocknet man im Leuchtgasstrom.

---

[1]) Hamberger fand in 3 Sorten Bleiweiß 21,9, 22,79 und 22,70 Proz. $CaCO_3$ (Pharm. Ztg. **48**, 806).

Em. Lenoble (Ann. chim. anal. appl. 4, 118; Centralbl. 1899, I, 1140) bestimmt

das hygroskopische Wasser durch Trocknen bei 100°;

die CO_2 als Gewichtsverlust nach Zusatz von HNO_3;

das Bleioxyd, sofern keine anderen Metalle vorhanden sind, durch Glühen von 1 g Bleiweiß;

die Essigsäure durch Destillation von 1 g mit Weinsäure;

das gebundene Wasser durch Rechnung;

die Dichte im Pyknometer mit Toluol (Ann. chim. anal. appl. 3, 361; Centralbl. 1899, I, 81).

Die Produkte nähern sich der Formel $Pb(OH)_2 . (PbCO_3)_2$. Sie scheinen um so gebrauchsfähiger zu sein, je kleiner das spez. Gewicht.

Das nach der französischen Methode durch Fällung erhaltene, körnigkrystallinische, an Bleikarbonat reichere Bleiweiß deckt weniger als das nach dem holländischen Verfahren bereitete, dichtere. Von Tissandier untersuchte Sorten französischen Bleiweiß enthielten:

	I.	II.	III.
Bleiweiß	85,25	73,17	44,33
Zinkweiß	—	2,12	5,30
Blanc fixe	10,12	19,50	40,25
Calciumkarbonat	4,63	—	10,12
Ton	—	5,21	—

Das Bleiweiß findet Anwendung als Maler- und Anstrichfarbe, zur Herstellung von Leinölfirnis und Kitt, zur Fabrikation von Mennige. Als ein Ersatzmittel desselben wurde von Pattinson das basische Chlorblei, $PbCl_2 . Pb(OH)_2$, empfohlen, welches zwar nicht ganz schneeweiß, sondern von etwas bräunlicher Nuance, aber von ausgezeichneter Deckkraft und daher namentlich für dunklere Farbenanstriche sehr zu empfehlen ist. Es wird durch Vermischen einer heißen Lösung von Chlorblei mit gesättigtem Kalkwasser dargestellt.

2. Zinkweiss wird seit Anfang des vorigen Jahrhunderts als Bleiweißsurrogat angewendet. Die bei seinem Gebrauche anfänglich vorhandenen Übelstände der geringeren Deckkraft und des langsameren Trocknens der Anstriche hat man durch Komprimieren der Farbe und Anwendung eines eigentümlichen Sikkatives teilweise beseitigt. Zinkweiß hat vor Bleiweiß den Vorzug, an der Luft vollkommen beständig zu sein (sich nicht zu schwärzen). Man grundiert meist mit Bleiweißanstrich und gibt einen letzten Anstrich von Zinkweiß.

Das Zinkweiß ist ein weißes, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver. Es soll sich in Essigsäure leicht und völlig auflösen, und der in der Lösung durch Ätzkali bewirkte Niederschlag soll im

Überschuß des Fällungsmittels vollkommen löslich sein. Beim Befeuchten mit Schwefelammonium darf sich Zinkoxyd weder dunkel (Blei oder Eisen), noch gelblich (Kadmium) färben (F. Fuchs und F. Schiff, Österr. Bergh. 1896, 29; Fischer, Jahresber. 1896, 445). Es muß bei Abschluß der Luft aufbewahrt werden, weil es sonst unter Aufnahme von Kohlensäure und Wasser körnig wird und an Deckkraft verliert. Derartig verändertes Zinkweiß kann durch einfaches Ausglühen regeneriert werden. Man prüft das Zinkweiß, da es oft absichtlich mit Wasser angefeuchtet wird, auf seinen Wassergehalt, welcher nicht mehr als 2—3 Proz. betragen soll. Das Trocknen bei der Wasserbestimmung ist bei sehr niederer Temperatur vorzunehmen.

Neben Zinkweiß wird zuweilen auch Zinkkarbonat als Anstrichfarbe benutzt.

3. Lithopon, Griffiths Zinkweiß, Zinkolith, besteht aus einem Gemisch von Schwefelzink und Baryumsulfat. Es ist eine vortreffliche, billige und giftfreie Deckfarbe. Deckkraft wie bei Zinkweiß und Bleiweiß, bedeutend größer als bei Blanc fixe. Ist unveränderlich gegen Schwefelwasserstoff. Mit Öl läßt es sich leicht verreiben und in ausgiebigem Maße ausstreichen. Der wertvollere Bestandteil ist das Schwefelzink; es wird deshalb nach seinem Zn S-Gehalt gehandelt (Dr. E. Kochs und Dr. E. Seyfert, Zsch. angew. Ch. **1902**, 802).

Handelsmarken: Grün-, Rot-, Weiß-, Blau- und Gelb-Siegel. Jedem Siegel entspricht ein bestimmter Gehalt.

Rotsiegel	mit	30	Proz.	Zn S	(1 Proz. Gehalts-Latitüde),
Weißsiegel	-	26	-	-	(1 - -),
Blausiegel	-	22	-	-	(1 - -),
Gelbsiegel	-	15	-	-	(1 - -).

Doch scheint die Siegelung im allgemeinen eine willkürliche, da ein Produkt von 30 Proz. Zn S von einer Fabrik als Marke Rotsiegel, von einer anderen als Grünsiegel verkauft wird.

Die reinen Marken sehen reinweiß, minderwertige häufig graulich oder gelblich aus (enthalten Fe O, Al_2O_3, oft Kohlepartikelchen); sie können auch Zinkkarbonat, Chlorzink, Zinksulfat in geringen Mengen enthalten, ferner Kalk, Magnesia, Kupfer.

Zur genauen Bestimmung des Schwefelzinks empfiehlt P. Drawe folgende Methode (Zsch. angew. Ch. **1902**, 174):

Man orientiert sich zunächst durch qualitative Reaktionen über die Beschaffenheit und Reinheit des Lithopons und ermittelt alsdann die Gesamtmenge des darin enthaltenen Zinks. Zu diesem Zwecke werden 1—$1^1/_2$ g der fein zerriebenen Probe in einem ca. 200 ccm fassenden Becherglase abgewogen, mit 10 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19

angerührt und mit einer Messerspitze chlorsauren Kaliums versetzt; dann wird auf einem kochenden Wasserbad etwa die Hälfte der Salzsäure abgeraucht, die Lösung darauf mit heißem Wasser verdünnt, mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt (um die Unlöslichkeit der Baryumionen zu erhöhen), darauf mittels Dekantation durch ein Filter vom Rückstande getrennt und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale von ca. 500 ccm Inhalt, über welcher ein umgekehrter Trichter befestigt ist, zum Sieden erhitzt und durch tropfenweisen Zusatz von Sodalösung zunächst die Säure neutralisiert, dann das Zink als Karbonat gefällt. Durch Abfiltrieren, Auswaschen und Glühen bestimmt man das Zink als Oxyd.

Zur Ermittelung des als Sulfid im Lithopon enthaltenen Zinks werden, wie vorhin, 1—$1^1/_2$ g im Becherglase mit 100 ccm 1-proz. Essigsäure bei Zimmertemperatur ca. $^1/_2$ Stunde digeriert, dann wird durch ein Filter dekantiert und mit warmem Wasser ausgewaschen. Das möglichst kleine Filter wird dann zu dem noch im Becherglase verbliebenen Rückstand getan und nebst diesem, wie vorhin bei der Bestimmung des Gesamtzinks, mit Salzsäure und Kaliumchlorat u. s. w. behandelt. Das so erhaltene Zinkoxyd gibt die Menge des als Sulfid im Lithopon enthaltenen Zinks an. Aus der Differenz der ersten und zweiten Zinkbestimmung erhält man das als Oxyd oder Oxydsalz vorhandene Zink.

Kohlensäure und eventl. Schwefelsäure bestimmt man nach bekannten Methoden und bindet sie bei der Zusammenstellung an Zink.

Das Baryumsulfat kann man direkt durch Wägung des, wie beschrieben, mit Salzsäure behandelten unlöslichen Rückstandes bestimmen.

Kochs und Seyfert benützen eine ähnliche Methode zur Wertbestimmung (Zsch. angew. Ch. **15**, 802; Ch. Centralbl. **1902**, II, 831). 5 g Lithopon werden in einem Halbliterkolben mit 100 ccm Salzsäure (von 1,12 spez. Gew.) erhitzt, bis aller Schwefelwasserstoff verjagt ist; nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke und fällt 100 ccm des Filtrates in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelammon oder Schwefelnatrium bei 50—70° und wiegt als ZnO. Zeigt sich bei Zusatz von Ammoniak eine Fällung von Eisen oder Tonerde, so löst man das gewogene ZnO in Salzsäure und bestimmt in der Lösung das Eisen.

Überdies werden die in Essigsäure löslichen Zinksalze bestimmt und zu diesem Zwecke 5 g Lithopon in einem $^1/_4$-Literkolben mit 100 ccm verdünnter Essigsäure (5-proz.) bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit geschüttelt, zur Marke angefüllt, durch ein doppeltes Filter klar filtriert und in 200 ccm Filtrat das Zink gefällt.

In manchen Sorten konnten bis zu 12 Proz. Zinkkarbonat nachgewiesen werden.

Zur Kontrolle bestimmt man den durch Salzsäure entwickelten Schwefelwasserstoff im Kohlensäurestrom durch Oxydation mit Bromwasser und Fällung als $Ba\,SO_4$.

Trotz sorgfältiger Arbeit beträgt die aus dem Schwefel berechnete Menge ZnS meist ca. 0,1—0,3 Proz. weniger, als die aus Zink ermittelte.

Gutes Lithopon sollte nicht mehr als 0,2—0,3 Proz. Feuchtigkeit enthalten.

Eine Anzahl Analysen von Lithopon-Handelsmarken veröffentlicht Ch. Coffignier (Bull. Soc. chim. Paris [3] **27**, 829, 943; Ch. Centralbl. **1902**, II, 829, 1224).

Sulfopone von Steinau (D.R.P. 74 591) wird erhalten durch Fällen einer Schwefelnatriumlösung mit Zinksulfatlösung bei 44° C., Erhitzen des entstandenen Gemisches von Zinksulfid und Calciumsulfat auf 250—300°.

4. Blanc fix. (Permanentweiß, Barytweiß, Mineralweiß.) Eine blendend schneeweiße Farbe, hergestellt durch Ausfällen von Chlorbaryumlaugen mit verdünnter Schwefelsäure. Die Körperfeinheit des Blanc fix hängt zumeist von der richtig gewählten Verdünnung der Chlorbaryumlauge und der Säure ab. Es kommt im Handel meist en pâte mit ca. 30 Proz. Wasser vor. Zeigt der Teig Risse, so ist das ein Zeichen, daß der zulässige höchste Grad der Entwässerung überschritten wurde; dann muß neues Wasser zugeknetet werden, weil zu stark entwässertes Blanc fixe an Deckkraft und Feinheit einbüßt und sich schwierig mit Wasser mischt. Gewöhnliches Blanc fix ist an und für sich nur als Wasserfarbe, nicht als Ölfarbe verwendbar, da es, mit Leinöl gemengt, eine klumpende Masse bildet. Wird jedoch Blanc fix völlig entwässert, dann schnell zur hellen Rotglut in einer Muffel erhitzt, die glühende Masse in kaltem Wasser abgeschreckt und der erhaltene Schlamm gemahlen, getrocknet und gepulvert, so hat es jene unangenehme Eigenschaft verloren und kann dann als Ölfarbe verwendet werden.

Zur Prüfung der Güte des Permanentweißes bereitet man sich nach Mierzinski („Die Erd-, Mineral- und Lackfarben“ 1881, 375) eine Leimlösung aus 20 g Leim in 1 l Wasser, macht einen kleinen Teil des zu prüfenden Blanc fixe mit diesem Leimwasser zu einer der Ölfarbe ähnlichen Konsistenz an und bestreicht damit Papierstreifen. Nach dem Trocknen muß dasselbe, wenn es gut ist, fest auf dem Papier haften und darf sich durch mäßiges Knittern nicht abreiben lassen. Hält es diese Probe nicht aus, so ist es nicht mit der gehörigen Vorsicht bereitet (zu sauer oder grobkörnig abgeschieden oder beides zugleich). Ein gutes Permanentweiß bildet bei der Leimprobe eine schöne, weiße, gleichförmige Decke, die verhältnismäßig fest auf dem Papier haftet.

Untersuchung von Erdfarben auf Arsen.

C. Fischer (Arb. Kais. Ges.-A. **19**, 672; Chem. Centralbl. **1903**, I, 995) untersuchte Erdfarben auf Arsen und benützte hierfür die Methode von Mayrhofer, bei welcher das entwickelte AsH_3 in eine $^1/_{100}$ N.-Ag-Lösung geleitet und schließlich mit $^1/_{100}$ N.-Rhodanlösung das nicht verbrauchte Silber zurücktitriert wird. Von 27 dem Verkehr entnommenen Proben zeigten 13 im Marshschen Apparat keinen Arsenspiegel, 10 Proben einen ganz schwachen, durchsichtigen Arsenspiegel, der unter 0,01 Proz. As_2O_3 anzeigte, 4 Proben gaben einen starken, undurchsichtigen Arsenspiegel.

Anhang.

A. Bronzefarben.

Ihre Fabrikation ist Spezialität von Fürth und Nürnberg. Man stellt sie her aus den Abfällen der Metallschlägerei oder Schaumgoldfabrikation (der sogen. Schawine) durch feines Zerreiben und passend geleitete Erwärmung mit etwas Öl, Paraffin, Wachs, Talg, wodurch die verschiedensten schönen Anlauffarben erzielt werden. Oft werden diese Farben, deren grobkörnigere Sorten Brokate heißen, nicht aus der Schawine, sondern aus besonders hierzu ausgewalztem und geschlagenem, dann durch Metallsiebe mittels Bürsten unter Zusatz von heißem Fett getriebenem Metallblech hergestellt. Bayrische Bronzefarben zeigten folgende Kupfergehalte: Kupferrot 98,92 Proz.; Violett 98,82, Orange 95,30, Speisegelb 82,34 und Hochgelb 81,55 Proz. Ihre Untersuchung wird wie die einer zinkhaltigen Kupferlegierung ausgeführt.

Als Surrogate der Bronzefarben hat man Wolframbronze (wolframsaures Wolframoxyd-Natron) vorgeschlagen. Dieselbe besitzt eine prachtvoll goldgelbe Farbe; das entsprechende Kalisalz ist violett, im Sonnenlichte kupferglänzend, und das Lithionsalz zeigt die Farbe des blau angelaufenen Stahles. Diese Surrogate decken jedoch nicht so gut als die Bronzefarben, weil sie deren charakteristische, zum intensiven Reflektieren der farbigen Lichtstrahlen nötige Spaltbarkeit in den Lamellen nicht besitzen (A. W. Hofmann in seinen „Reports of the Juries", London **1863**, 83).

Ein weiteres Surrogat ist die Zinnbronze oder Musivgold (Zinnsulfid), welche durch die Bronzefarben allerdings sehr zurückgedrängt ist und jetzt noch namentlich zum Bronzieren der Lampenfüße verwendet wird. Zinnbronze ist dauerhafter, aber weit weniger schön als Bronzefarbe.

B. Farblacke aus künstlichen Farbstoffen[1]).

Farblacke sind Pigmentfarben, die durch Überführung löslicher Farbstoffe in unlösliche Verbindungen hergestellt werden. Sie unterscheiden sich ihrer Herstellung und Zusammensetzung nach von den in der Natur vorkommenden Erzeugnissen, wie Ocker, Umbra etc., und von jenen, die durch chemische Umsetzung oder Zersetzung bestimmter Salze gewonnen werden (Chromblei, Berlinerblau etc.).

Die meistverwendeten Stoffe zur Herstellung von Lacken aus Säurefarbstoffen sind: Chlorbaryum, Bleinitrat oder -acetat, Zinksulfat, Aluminiumsulfat, -acetat, Alaun, Zinnchlorid, Antimonchlorid, Calciumnitrat, -acetat.

Lackbildner für basische Farbstoffe vorwiegend: Gerbsäure, Phosphorsäure, Arsenige Säure, Antimonige Säure, Zinnsäure, Harzsäure, Palmitin-, Stearinsäure.

Lackbasen (Substrate) vorwiegend: Schwefelsaurer Baryt, Ton, China Clay, Calciumsulfat, Kieselgur, Rotes Bleioxyd, Zinkoxyd, Bleisulfat, Tonerdehydrat, Calciumkarbonat, Aluminiumphosphat, Aluminiumarsenit (arsenigsaures Al), Baryumphosphat, Bleikarbonat, Calciumphosphat, Lampenruß, grüne Erde.

Prüfung des Farbstoffes. Man verreibt eine kleine Menge der Farbe mit etwas Leimwasser oder Gummi, bringt auf Papier, trocknet bei 40 bis 50° C. und vergleicht die Probe mit Betriebsmustern. Man prüft die Oberfläche mit dem Gefühl, ferner die Tiefe und Ausgiebigkeit der Nuance; diese Eigenschaften in Verbindung mit den bei Prüfung der Basis erzielten Resultaten geben oft Fingerzeige für die Herstellungsart des Lackes.

Einen Teil des gefärbten Papiers erhitzt man auf 100° C. und beobachtet, ob sich die Nuance verändert, oder ob sonst die Farbe bei dieser Temperatur irgendwie beeinflußt wird.

Einzelne Stücke des Papiers werden mit je einem Tropfen 10-proz. und mit starker Salpetersäure und Salzsäure, mit konz. und verd. Kalioder Natronlauge mit Essigsäure bespritzt und das Resultat an der Hand der Farbstoffuntersuchungstabellen zur Identifizierung des Farbstoffes verwertet.

Die gebräuchlichen Gelblacke sind hergestellt aus Naphtolgelb S, Auramin, Thioflavin T, Chinolingelb und Metanilgelb. Vergleichende Versuche mit Typ-Mustern lassen in der Regel schnell erkennen, welcher Farbstoff in Frage kommt. Die Säureprüfung wird zur Orientierung ebenfalls beitragen.

---

[1]) „Die Herstellung von Farblacken aus künstlichen Farbstoffen" von Francis H. Jennison. (Übersetzung von Dr. R. Rübencamp 1901.)

Naphtolgelb S. Durch Salzsäure verschwindet die Farbe fast vollständig; Salpetersäure macht zunächst rötlich, bald tritt Entfärbung ein.

Metanilgelb. Salzsäure: viel röter. Salpetersäure: beinahe Scharlachfärbung.

Auramin. Salzsäure oder Salpetersäure: fast gänzliche Entfärbung.

Chinolingelb. Salzsäure: kaum Veränderung. Salpetersäure: wird röter.

Thioflavin T. Salzsäure und Salpetersäure: Entfärbung. Natronlauge: röter (Auramin wird entfärbt).

Die Orangelacke werden fast ausnahmslos aus Azofarbstoffen bereitet (Mandarin R, G; Orange II, Brillantorange R, G (Höchst); Ponceau 4 G B L); sehr oft liegen Mischungen aus einem billigen (für Ausgiebigkeit und Tiefe) und einem teureren Farbstoffe (zur Erhöhung der Brillanz und der Beständigkeit) vor. Das Verhalten gegen Reagentien ist annähernd dasselbe; die Prüfung hat sich im wesentlichen auf Vergleiche mit der Typware zu stützen. Hierbei kann ein 2 bis 3-tägiger, komparativer Belichtungsversuch von Nutzen sein.

Schwieriger noch gestalten sich die Verhältnisse bei Rot-, Scharlach- und Karmoisinlacken. Zu deren Darstellung können verwendet werden: Eosine, Alizarin-, Azofarbstoffe und basische Farbstoffe wie Safranin, Fuchsin, Rhodamin, Methylviolett u. a. m.

Die Eosinlacke sind bei einiger Erfahrung durch ihre Lebhaftigkeit, die Tiefe der Farbe und geringe Lichtechtheit leicht zu erkennen. Schon nach 2—3-stündiger Belichtung wird beginnendes Verbleichen sichtbar. Behandeln mit Säure macht gelb; durch Alkali wird der Farbstoff von der Basis getrennt; Zusatz von Alkohol erzeugt gewöhnlich eine fluoreszierende Lösung.

Alizarinlacke werden von Säuren ebenfalls, aber langsamer gelb gefärbt. Alkalien bewirken keine Veränderung.

Reine Fuchsin-, Rhodamin- und Safraninlacke sind durch ihre charakteristischen Nuancen leicht zu erkennen; schwieriger gestalten sich die Verhältnisse, wenn Farbstoffmischungen vorliegen.

Violette Lacke werden aus Gallein (färben sich durch Säuren braun) und in der Hauptsache aus Methylviolett hergestellt. Zum Nuancieren benutzt man Rhodamin, Fuchsin u. s. w.

Blaue Lacke sind aus den verschiedenen Blau zu erhalten (Nilblau, Methylenblau, Baslerblau, Neublau; ferner Wasserblau, Alkaliblau u. s. w.). Die Erkennung der Farbstoffe geschieht mit Hilfe der in den Tabellen (Bd. III) enthaltenen Reaktionen.

Für braune Lacke verwendet man meistens Bismarckbraun, das mit anderen Farbstoffen abgetönt wird.

Schwarze Lacke sind schwer in satter, tiefer Farbe herzustellen; sie sind wenig im Gebrauch.

Prüfung des Substrates. Zusätze eines fein gemahlenen Minerales sind meist beim Zerreiben der Farbprobe auf Papier durch das Gefühl zu erkennen.

Für eine allgemeine Prüfung wird eine kleine Menge des trocknen Lackes in einem Porzellantiegel erhitzt. Arsentrioxyd gibt sich hierbei durch den Knoblauchgeruch seiner Dämpfe zu erkennen. Wird der Glührückstand von verdünnter Salzsäure fast vollkommen gelöst und fällt auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung Aluminiumhydroxyd aus, so liegt ziemlich sicher ein auf Tonerdearsenit gefällter Lack vor. Ist ein Phosphat anwesend, so wird dies durch molybdänsaures Ammoniak festzustellen sein.

Zur vollständigen Prüfung unterwirft man die Asche, die in der Regel in kochender Salzsäure zum größten Teil löslich ist, der qualitativen Analyse.

Ein unlöslicher Rückstand besteht gewöhnlich aus Ton, Baryumsulfat, Calciumsulfat oder Mischungen dieser.

Angaben über *Lichtbeständigkeit* von Pastellfarben finden sich in „Veröffentlichung der technischen Versuchsanstalt für Malerei zu München, Königl. Akademie 5“ No. 9, Jahrgang XVI.

C. Ultramarin[1]).

Die analytische Kontrolle der Ultramarinfabrikation zerfällt in die bekannten drei Teile: Prüfung der Rohmaterialien, Beaufsichtigung des Betriebes und Untersuchung des fertigen Produktes. Es sei hier die Bemerkung nicht unterlassen, daß seit der mehr rationellen Fabrikation des Ultramarins tüchtige Analytiker zwar mit Recht von den Fabrikanten gesucht und geschätzt sind, daß aber für viele wichtige Fragen (wie Feststellung der Güte der Rohmaterialien u. s. w.) die praktische Erfahrung und Erprobung im Betriebe die eigentlich entscheidende Antwort bis heute noch geben muß.

Die Verluste in der Ultramarinfabrikation sind immer noch groß; allein durch den Brennprozeß gehen ca. 40 Proz. verloren, so daß also aus der angewandten Masse nur 60, höchstens 65 Proz. Rohbrand erhalten werden, welch letzterer dann an auswaschbaren Salzen 20—25 Proz., ja mitunter bis zu 30 Proz. verliert. Die Ausbeute an fertigem Blau von der Masse beträgt im Durchschnitt nach vieljährigen Erfahrungen 48—50 Proz.

---

[1]) s. Dr. Büchner, III. Aufl. der „Chem.-techn. Untersuchungsmethoden etc.“

Daß diese Verluste jedoch verringert und eine höhere Ausbeute wird erzielt werden können — sei es auf technischem, sei es auf chemischem Wege — unterliegt wohl keinem Zweifel. Für den Ultramarintechniker und Analytiker liegt hier immer noch ein weites Feld offen, wie auch die Verwertung der entweichenden schwefligen und schwefelsauren Gase angestrebt werden muß.

I. Prüfung der Rohmaterialien.

Es kommen hier in Betracht: Ton, Kieselsäure, Schwefel, Soda, Glaubersalz, Harz und Pech.

1. Ton. Derselbe bildet die Basis der Ultramarinfabrikation. Von seiner Güte und richtigen Beschaffenheit hängt sozusagen alles ab. Er wird im rohen Zustande oder fein geschlämmt (in beiden Fällen entweder kalziniert oder nicht kalziniert) verwendet. Meistens zieht man wohl den geschlämmten Ton vor, weil er reinere Farben gibt. Auch von dem vorhergehenden Kalzinieren (schwachen Brennen) des Tones hängt die Nuance der Farbe an. Der kalzinierte Ton läßt sich durch die Soda leichter aufschließen, zugleich aber auch wird die freie Kieselsäure bei einem vorher kalzinierten Ton leichter aktionsfähig, indem sich das spez. Gew. des Quarzes durch das Brennen verringert, da sich amorphe Kieselsäure bildet, wodurch das Volumen dieser nicht gebundenen Kieselsäure sich vergrößert, dieselbe also gleichsam aufgelockert wird und eine größere Oberfläche für die chemische Wirkung bekommt. Bei einem zu scharfen Brennen des Tones jedoch geht dieser Vorteil der leichteren Aufschließbarkeit durch die dann erfolgende Schwindung resp. Sinterung verloren.

Tone, welche sich beim Glühen stark rotbrennen, sind entschieden zu verwerfen, indem sie unklare Farbe geben.

Die physikalische Prüfung des Tones[1]) erstreckt sich auf Schlämmanalysen (zur Feststellung des Gehaltes an beigemengtem Sand), Bestimmung des spezifischen Gewichtes[2]) und der Feuerbeständigkeit resp. Schmelzbarkeit, sowie auf die Untersuchung des Schwindevermögens.

Bei der chem. Analyse des Tones kommt es hauptsächlich auf Bestimmung der freien und der chemisch gebundenen Kieselsäure an, denn das Verhältnis beider unter sich wie auch zu der Tonerde ist für die jeweilig

---

[1]) Siehe im Abschnitte „Ton".

[2]) Nach gütiger Privatmitteilung des Herrn Dr. Jul. Aron, Berlin (Lab. f. Ton-Ind.) „eignet sich das Schumannsche Volumenometer (Bd. I S. 719) nicht zur Bestimmung des spez. Gew. von Tonen, da das Resultat von dem des Pyknometers abweicht, weil die Luft nicht gründlich entweicht. Außerdem ist es schwierig, den Ton durch das lange Rohr in den Apparat zu bringen".

darzustellenden Sorten maßgebend. Für säurefeste Soda-Ultramarine wird dasselbe ein größeres sein müssen als wie für Sulfat-Ultramarine.

Der Gang der Analyse ist nun folgender: Der betreffende Ton muß zuerst mit der größten Sorgfalt auf das feinste zerrieben und gesiebt werden, da hiervon die Übereinstimmung der Analysen bedingt wird. Durch Glühen bis zu konstantem Gewicht bestimmt man den Wassergehalt. Eine andere Menge, ca. 1 g, wird mit konzentrierter Schwefelsäure etwa 20 Stunden lang im bedeckten Platintiegel erhitzt (stets bis zum Rauchen der Schwefelsäure), dann der Rückstand mit Wasser aufgenommen und 2 bis 3 mal durch Dekantation ausgewaschen, sodann in den Platintiegel zurückgebracht und nach Entfernung des vorhandenen Wassers abermals 12 Stunden lang mit konzentrierter Schwefelsäure wie oben behandelt. Nun wird alles vereinigt und nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert.

Auf dem Filter bleibt Gesamtkieselsäure; man nimmt diese mit Wasser auf, kocht mit Kalilauge, verdünnt und filtriert.

Im Filtrat befindet sich die chem. gebundene Kieselsäure, während der Rückstand die freie Kieselsäure (Sand) repräsentiert.

Das Filtrat von der Gesamtkieselsäure wird in einer Platinschale zur völligen Trockene verdampft, um die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen, in Wasser gelöst und mit Ammoniak die Tonerde gefällt. Den Tonerdeniederschlag dampft man im Wasserbade völlig zur Trockene ein, nimmt dann mit ammoniakhaltigem Wasser auf und filtriert. Auf diese Weise wäscht sich der Tonerdeniederschlag leicht und bequem aus. In dem Filtrat bestimmt man in bekannter Weise noch Kalk und Magnesia und die Alkalien. Doch ist letztere Bestimmung in der Regel nicht nötig. Durch Aufschließen mit kohlensaurem Alkali bestimmt man nochmals die Gesamtkieselsäure.

2. Kieselsäure. Als solche kommt in Anwendung feinstgemahlener Quarzsand, Infusorienerde, sowie die bei der Darstellung der schwefelsauren Tonerde resultierende Kieselsäure. Der erstere ist immer rein[1]). Die Infusorienerde muß gut geschlämmt sein, weil sie sonst noch zu viel lehmartige Bestandteile enthält, und muß vor dem Gebrauch scharf getrocknet werden. Sie hat aber den großen Nachteil, daß sie die Mischung zu voluminös macht. Die letztgenannte Kieselsäure kann noch größere Mengen Schwefelsäure enthalten — ein Umstand, der jedoch nicht weiter in Betracht zu ziehen ist. Hier die Analyse einer solchen Kieselsäure:

---

[1]) Doch meistens nicht fein genug gemahlen. Die sehr wichtige Prüfung auf Feinheit findet in der Weise statt, daß man eine abgewogene Menge mit Wasser aufschlämmt und das Ganze durch ein mit feinster Seidengaze No. 17 bespanntes Siebchen filtriert. Ein Quarzsand, welcher hierbei mehr als höchstens $^1/_2$ Proz. Rückstand ergibt, sollte keine Verwendung finden.

Glühverlust	7,45
Kieselsäure	79,14
Tonerde	7,92
Eisenoxyd	1,20
Schwefelsäure (H_2SO_4)	3,02.

Auch enthält diese Kieselsäure öfters größere oder kleinere Mengen Arsen.

3. Schwefel. Man verwendet Rohschwefel oder regenerierten Schwefel (in Stangen oder Brocken). Den Rohschwefel prüft man auf erdige Verunreinigungen, indem man eine größere Gewichtsmenge desselben verbrennt und den Rückstand wägt.

Einen Schwefel, der mehr als höchstens 2 Proz. Rückstand hat, soll man unbedingt verwerfen. Ebenso sollte man keinen Rohschwefel verwenden, der, anstatt schön gelb, mehr graubraun gelb gefärbt ist, indem so aussehender Schwefel der Pulverung viel länger widersteht, als schön gelb gefärbter.

Der regenerierte Schwefel enthält oft ziemliche Mengen von Cyanverbindungen, welche zwar nichts zu sagen haben, aber nach E. Büchner die Ursache zu den im Rohultramarin öfters sich zeigenden kleinen Kryställchen sind (vgl. Dingl. **1879**, Bd. 429, 433).

Ratsam ist es auch, den Schwefel zuweilen auf Arsen zu untersuchen. Man zieht zu dieser Untersuchung 50 g Schwefel mit Ammoniak aus, fällt mit Säure, löst das Gefällte nochmals in wenig Ammoniak und fällt wiederum mit Säure. Zeigen sich jetzt keine nennenswerten Mengen von Schwefelarsen, so kann der Schwefel als genügend rein gelten. (Vergl. auch die Prüfung auf Arsen unter „Schwefel“ im ersten Band.)

4. Soda. Sowohl die Le Blanc-Soda als auch die Ammoniak-Soda finden Anwendung.

Über letztere war früher vielfach die Ansicht verbreitet, daß sie sich für die Ultramarinfarikation nicht eigne. Seitdem die Solvayschen Fabriken jedoch eine doppelt kalzinierte und mithin schwere Ammoniak-Soda (spez. Gew.[1]) 1,2 bis 1,5 gegen 0,95 der gewöhnlichen leichten) liefern, findet diese ausgedehnte Verwendung. Immerhin aber kommt bei der Sodaverwendung die Darstellungsweise des Ultramarins (ob in Muffel- oder Tiegelöfen) und die Mischung selbst in Betracht. Gewisse Sorten werden schöner mit Le Blanc-, andere mit Ammoniak-Soda.

Es ist gar keine Frage, daß bei der Le Blanc-Soda ein gewisser Gehalt an Ätznatron unter Umständen sehr günstig einwirkt.

Weiter spielt auch die Grädigkeit der Soda eine Hauptrolle, und

[1]) Unter „spez. Gewicht“ ist hier das Gewicht der dicht geschichteten Soda verstanden (vergl. Bd. I S. 461 f. wo der Ausdruck „Dichte“ vorgezogen wird).

hochgrädige Soda, in der Ultramarinmischung mit Sulfat schwächer gemacht, zeigt ein ganz anderes Verhalten als wie ursprünglich niedergrädig erhaltene Le Blanc-Soda. In letzterem Falle ist die Lagerung der Sulfat- und Sodamoleküle gewiß eine andere und innigere, als wie im ersteren Falle.

Die Prüfung der Soda wird sich nach den bei diesem Abschnitte näher angegebenen Methoden vollziehen. Liegt Ammoniak-Soda vor, so hat man sie auf Schwindungsvermögen oder spezifisches Gewicht zu prüfen, um sich zu überzeugen, daß es schwere Soda ist.

Auf Schwindungsvermögen prüft man die Ammoniak-Soda dadurch, daß man einen geräumigen Platintiegel bis zu einer gewissen Stelle mit derselben anfüllt und zusieht, ob nach stärkerem Erhitzen des Tiegels eine irgendwie erhebliche Volumenverminderung eingetreten ist.

Das spezifische Gewicht der schweren Ammoniak-Soda stellt man am einfachsten nach der bei „Soda" im ersten Bande S. 461 angegebenen Methode oder auch (wiewohl viel langwieriger) dadurch fest, daß man ein Blechgefäß von etwa 1 l Inhalt, dessen Gewicht und Volumen ermittelt ist, bis zum Rande mit der Soda anfüllt. Wesentlich hierbei ist, daß man die Soda in einzelnen Portionen hineinbringt und mit einem breiten Porzellanpistill möglichst stark hineinpreßt, ehe man weiter auffüllt. Schließlich streicht man die über dem Rand des Gefäßes befindliche Soda mit einer Glasplatte ab, wägt und findet hieraus auf bekannte Weise das spez. Gewicht.

Bei einiger Übung unterscheidet man schwere Ammoniak-Soda von leichter schon durch das deutlich zu fühlende schwerere Gewicht, wenn man mit der betr. Probe seine Hand füllt. Unbedingt nötig ist es auch, den Kochsalzgehalt der Soda titrimetrisch zu bestimmen. Eine Soda mit mehr als 2 Proz. Kochsalz ist entschieden zu verwerfen.

5. Glaubersalz. Viele Ultramarinfabriken gewinnen dieses aus ihren Laugen wieder. Seine Untersuchung findet nach bekannten Methoden statt.

Es ist ratsam, nur eine schön weiß aussehende, säurefreie, kalzinierte Qualität zu verwenden.

6. Harz und Pech werden ebenfalls wie der Rohschwefel durch Verbrennen einer größeren Menge auf erdige Verunreinigungen geprüft.

Neuerdings wird als Reduktionsmittel auch die sogenannte Lesmahagow-Kohle angewandt, doch steht deren große Härte und dadurch bedingte schwierige Zerkleinerung störend im Wege. Ratsam ist es auch, die Reduktionsmittel mittels Bleiglätte auf ihre Reduktionsstärke zu prüfen. So reduzieren z. B.

1 g Harz	19,2 g Blei
1 g Pech	27,5 g Blei
1 g Lesmahagow-Kohle	21,8 g Blei.

II. Kontrolle des Betriebes.

Beaufsichtigung des Brennprozesses und Verarbeitung des Rohblau. Zum vollen Verständnis des hier Gesagten ist eine kurze Orientierung auf dem technischen Gebiete der Ultramarinfabrikation notwendig. Die Rohmaterialien werden aufs feinste gemahlen, gesiebt, in genau abgewogenen Mengen miteinander vermischt und die nochmals gemahlene Mischung wird gebrannt (Tiegel- oder Muffelbrand).

Es ist die größte Sorgfalt auf Erzielung einer möglichst gleichmäßigen und äußerst feinen Mischung, der sogenannten „Masse“, zu richten, und für Erzielung eines guten gleichmäßigen Rohbrandes ist es sehr angezeigt, das zur Füllung einer Muffel nötige Quantum Masse in einer Operation zu mischen. Um sich von der Richtigkeit, der Gleichmäßigkeit und Feinheit der Masse zu überzeugen, nimmt man einmal von verschiedenen Stellen der Masse Proben und bestimmt deren Sodagehalt, das andere Mal untersucht man die Proben auf einem Seidensieb No. 15; es muß hierbei alles durch das Sieb gehen.

Für dergleichen Feinheitsproben kann folgende Vorrichtung als sehr praktisch empfohlen werden.

Fig. 151.



Das aus Weißblech bestehende Gefäß besteht aus zwei Teilen *a* und *b*, zwischen beide legt man das Seidensieb, welches alsdann durch Aufsetzen von *b* auf *a* stramm gespannt wird. Der Teil *b* hat einen ca. 1 cm hohen Rand und ist eventuell noch mit einem dicht schließenden Deckel versehen. Das Ganze steht in dem Blechteller *c*. Die zu untersuchende Substanz bringt man nun auf das Sieb, bürstet sie mit einem etwas steifen Pinsel oder mit dem Finger durch, oder man setzt den Deckel auf und siebt durch Klopfen auf den Deckel.

Das Brennen ist die wichtigste und diffizilste Operation in der ganzen Fabrikation. Neben einem richtig gewählten Mischungssatze und dem guten, gleichmäßigen Einfüllen der Mischung bedingt vor allem das Brennen die Erzielung eines tadellosen Produktes. Die richtige Leitung des Brennprozesses ist bis jetzt fast ausschließlich Sache der Erfahrung; man ermittelt die Beendigung des Brennprozesses, indem man zu bestimmten Zeiten Proben aus dem Ofen zieht. Zweckmäßig ist es aber immerhin, den Verlauf des Prozesses durch Gasanalysen zu verfolgen, da hieraus mit der Zeit sichere Anhaltspunkte gewonnen werden dürften.

Man ermittelt den Gehalt an Sauerstoff mit dem Apparate von Bunte (I, 218; II, 580) oder Orsat (I, 221), die schweflige Säure mit dem Reichschen Apparate (I, 299). Für die Bestimmung des COS, welches nach E. Büchners Untersuchungen in großer Menge bei dem Bildungsprozeß des Ultramarins auftritt, fehlt eine geeignete Methode.

Auch Temperaturbestimmungen werden zweckmäßig ausgeführt (vergl. Dingl. **1879**, 232, 429, ferner ebenda 221, 471).

Nach dem Brennen wird das erhaltene Rohblau sortiert und jede Sorte eventuell einzeln für sich weiter verarbeitet. Man befreit das Rohblau durch Auslaugen möglichst vollständig von dem Glaubersalz, worauf das Naßmahlen und Schlämmen folgt. Sehr schwer zu entfernen sind die bald größeren, bald kleineren Mengen von Schwefelnatrium. Bei eisenhaltigem Waschwasser bildet sich dann das Schwefeleisen-Natrium, welches dem Rohblau fast noch fester anhaftet[1]).

Wichtig ist es, zeitweise im Laboratorium von den verschiedenen Sorten Rohblau Bestimmungen der auswaschbaren Salze vorzunehmen. Sehr schnell und genau geschieht dies auf folgende Weise. An einer einfachen, nicht zu großen Wage läßt man sich an Stelle der rechten Wagschale aus dünnem Messingblech obenstehende, aus der Skizze Fig. 152 deutlich ersichtbare Vorrichtung machen.

Von dem in einer Reibschale zerriebenen Rohblau wägt man nun in *a* 10 g ab und gibt das Blau auf das Filter eines Hirschschen Trichters[2]), welcher mit einer Saugpumpe in Verbindung gebracht ist, und wäscht alsdann mit warmem Wasser so lange aus, bis $BaCl_2$ keine Trübung mehr gibt; 500 ccm genügen in allen Fällen. Alsdann stellt man den Trichter in eine Trockenvorrichtung, bringt dann das Blau samt Filter in *a*, legt einen gleichen Titer auf die linke Wagschale, wiegt das Minus in der an *a* anhängenden Wagschale *b* ab und multipliziert das erhaltene Gewicht mit 10. — Für mehrere zu gleicher Zeit auszuführende Bestimmungen hat sich der Filtrierapparat Fig. 153 bewährt[3]).

a ist ein oben und unten offener Glaszylinder mit abgeschliffenen Rändern, der mit etwas Talg auf eine matte Glasplatte *b* gedichtet ist.

---

[1]) Unter gewissen Umständen erhält man beim Muffelbrand als unerwünschtes Nebenprodukt gelbes und rotes Ultramarin (Scheffer, Ber. 6, 1450). E. Büchner machte die Beobachtung, daß die Waschwässer von gelbem und rotem Ultramarin mit Ammoniak eine ziemlich starke Fällung und ferner mit Rhodankalium eine starke Reaktion auf Eisen geben, während beide Reaktionen mit aus demselben Ofen erhaltenem blauen Ultramarin nicht stattfinden.

[2]) Noch besser bedient man sich eines Büchnerschen Trichters mit geraden Wänden. Chem.-Ztg. **1888**, 1277.

[3]) Dieser Apparat wird von der Firma Max Kaehler & Martini, Berlin, geliefert.

Bedeckt wird der Zylinder mit einer starken Glasplatte mit 5—6 Löchern, in welchen mittels Gummistopfen Trichter eingesetzt sind. Der Zylinder hat ca. 1 cm unter dem Rand 2 Tuben; durch den einen Tubus geht der Schlauch zur Pumpe und durch den anderen mittels Gummistopfens ein Probelöffel. Durch Drehen der Trichterplatte kann man es so einrichten, daß man immer einen Trichter über den Probelöffel bekommt und so während des Filtrierens Proben nehmen kann. Zum Auffangen der Flüssigkeit steht in dem Zylinder auf einer dünnen Filzplatte ein Blechgefäß *c*. Diese Vorrichtung ist einem unten geschlossenen Glaszylinder deshalb vorzuziehen, weil man ohne Gefahr für das Glasgefäß mit ganz heißen Flüssigkeiten arbeiten kann.

Fig. 152.

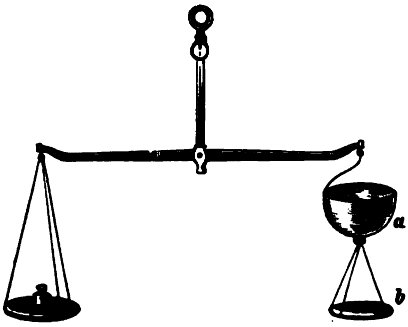


Fig. 153.



Es ist nun Sache des Analytikers, von Zeit zu Zeit ebensowohl Mahl- als Schlämmproben zu entnehmen, diese auf Nuance und auf Deckkräftigkeit zu untersuchen und hieraus die Dauer des Naßmahlens und Schlämmens zu regulieren. Es hängt nämlich die Qualität der Farben von der körperlichen Feinheit und der Gleichmäßigkeit ihres Kornes ab. Durch Mahlen allein läßt sich dieser Zweck nicht vollkommen erreichen; eine gleichmäßige Feinheit läßt sich nur durch einen systematischen Schlämmprozeß erzielen. Diesen Schlämmprozeß nimmt man am besten in 5—6 (oder mehr) hölzernen Kästen vor, in welchen die Flüssigkeit, je nach dem Dunkelgrad der Sorte, die erzielt werden soll, länger oder kürzer ruhig stehen bleibt, bevor man sie in den nächstfolgenden Kasten überlaufen läßt. Bei diesen Schlammkästen selbst muß man beachten, daß man die ersten Kästen höher und schmäler und die unteren Kästen breiter und flacher nimmt, indem die spez. schwereren und mithin dunkleren Teile eher zu Boden fallen als die leichteren helleren Teile und für letztere bei hohen Kästen die Fallzeit mithin eine

größere sein wird, als bei flachen Kästen. Es ergibt sich hieraus, daß ein und dieselbe Flüssigkeit bei gleicher Zeitdauer der Ruhe in hohen Kästen ein viel dunkleres Schlämmprodukt ergibt als in flachen Kästen.

Der ganze Schlämmprozeß läßt sich auch, und dabei viel schneller, mittels Zentrifugen herstellen.

Die im Wasser feinst zerteilten Teile werden nun mit gewissen Stoffen niedergeschlagen und auf Filterpressen gepreßt. Als Niederschlagsmittel hat man solche zu unterscheiden, die das Ultramarin nur mechanisch niederreißen, und solche, welche chemische Wirkung ausüben und dasselbe koagulieren.

Auch das Trocknen des Ultramarinschlammes erfordert eine gewisse Aufsicht, denn so lange noch freier Schwefel in dem Ultramarin enthalten ist, können mit derselben Sorte bei verschiedenen Temperaturgraden total voneinander abweichende Nuancen erzielt werden.

Das Trocknen mit überhitzten Wasserdämpfen dürfte sich sehr empfehlen, indem auch hierdurch ganz überraschende Nuancierungen erzielt werden.

III. Prüfung des fertigen Ultramarins.

a) Auf Färbekraft. Man mischt 0,1 g der zu untersuchenden Sorte in einer Reibschale innig (aber ohne dabei zu stark zu drücken) mit 1 g feinst gesiebtem gebrannten Ton oder sonst einem weißen Pulver. Die Mischung streicht man mittels eines Hornspatels auf Papier aus und vergleicht sie mit der Normalmischung oder der Aufmischung einer anderen Sorte. Hauptsache bei dieser Prüfung ist gutes, helles, aber nicht blendendes Licht. Zum Erkennen geringer Unterschiede bedarf es freilich einer längeren Übung.

Es empfiehlt sich hier, sich in demselben Verhältnis von einer sehr farbreichen Sorte ein größeres Standmischmuster zu machen, z. B. 10 g Weiß, 1 g Blau, was man als 50 Proz. bezeichnet. Nun macht man sich eine Skala aufwärts mit je 0,5 g Weiß weniger und abwärts mit je 0,5 g Weiß mehr und bezeichnet diese Sätze mit 51, 52, 53 Proz. etc. und 49, 48, 47 Proz.

Mit diesen Normalsätzen vergleicht man dann neue Sorten, die in dem obigen Verhältnis 0,1 Blau : 1,0 Weiß, aber immer mit demselben Weiß gemischt sind. Man kann also dann sagen, diese Sorte ist 54 Proz., die andere 40 Proz. farbekräftig.

Zur Prüfung des Farbtons kann man auch das Spektroskop benützen (Just. Wunder, Berl. Ber. **1876**, 295). Die Farbproben werden zu diesem Zwecke mit einem durchsichtigen Firnis (Harzterpentinölfirnis) verrieben und in dieser Form auf Glasplatten aufgetragen. Nach dem Trocknen bestimmt man die Absorptionsspektren.

b) Auf Feinheit. Ein farbekräftiges Ultramarin ist natürlich auch äußerst fein, das feinste aber nicht immer hoch farbekräftig. Auf Feinheit prüft man entweder, indem man eine kleine Probe auf ein mit feinster Seidengaze (No. 17) überspanntes Siebchen legt und mit dem Finger verreibt. Etwaige gröbere Partikelchen fühlt man leicht heraus. — Oder man wägt 1 g der zu untersuchenden Probe ab, schüttelt in einer Flasche mit 200 ccm Wasser um und läßt ruhig stehen. Je feiner das Blau ist, desto länger blau wird das Wasser bleiben[1]). Diese letztere Probe gilt auch für die Löslich- resp. Verteilbarkeit des Ultramarins in Wasser. Ultramarine, die sich bei dieser Probe nicht völlig lösen, sondern zusammengeballt bleiben, können für manche technische Zwecke nicht verwendet werden. Dieses Zusammenballen solcher Ultramarinsorten rührt dann meistens von einem unrichtigen Niederschlagsmittel her, oder das flüssige Ultramarin hatte beim Eindampfen einen noch zu großen Gehalt an Glaubersalz.

c) Prüfung auf freien Schwefel. Etwa 1 g Substanz wird in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen langsam erhitzt. Ein gutes Ultramarin darf hierbei an den kälteren Teilen des Röhrchens nur schwachen Schwefelbeschlag zeigen. Ist dieser Beschlag erheblich, so muß das Ultramarin, bei höherer Temperatur vorsichtig erhitzt, „entschwefelt“ werden. — Ultramarine für Kupferdruck und dergl. dürfen, auch wenn man sie auf einer blanken Kupferplatte mit etwas Wasser verreibt und eintrocknen läßt, keinen oder höchstens nur schwachen Anlauf geben.

d) Prüfung auf Alaunfestigkeit. Kommt hauptsächlich bei den für die Papierfärberei bestimmten Sorten in Betracht. Die Körperfeinheit begünstigt die Zersetzung. Man bereitet sich eine Lösung von 100 g schwefelsaurer Tonerde auf 1 l Wasser und filtriert diese.

0,1 g des zu prüfenden Ultramarins versetzt man in einem Reagensröhrchen mit 10 ccm dieser Lösung, schüttelt gut und öfters um und beobachtet nun die Zersetzung. Je länger ein Ultramarin der Zersetzung widersteht, desto besser ist es. Noch genauer wird diese Prüfung, wenn man 0,5 g auf 30 ccm nimmt, ca. 2—3 Stunden stehen läßt, filtriert, wäscht, trocknet und alsdann durch Nebeneinanderstreichen die Proben vergleicht.

Eine andere, wohl etwas mehr umständliche, aber sehr übersichtliche Methode zur Erkennung der Alaunbeständigkeit ist folgende:

---

[1]) Hierbei ist jedoch zu bemerken, daß ganz gleichmäßig gemahlene Ultramarine, sogenannte „amorph gemahlene“, nach gutem Trocknen in Wasser aufgerührt, dasselbe nicht mehr blau färben und sich fest zu Boden setzen und alsdann auch nicht mehr schlämmen. Dieser Zustand ist namentlich für Farben für Lithographie sehr maßgebend.

Man bereitet sich von Filtrierpapier einen dünnen Papierbrei, versetzt eine abgewogene Menge mit einem bestimmten Quantum des zu untersuchenden Ultramarins und der schwefelsauren Tonerdelösung, rührt gut um, filtriert auf einem Messingsieb mittels der Saugpumpe und erhält so kleine Stückchen Papier, die man trocknet und alsdann vergleicht.

e) Prüfung für Kattundruck. Neben der Prüfung auf Feinheit, die hier sehr in Betracht kommt und die bereits oben angegeben wurde, kommt es bei der Verwendung zum Kattundruck darauf an, zu untersuchen, wie sich das Ultramarin zu dem Verdickungsmittel, mit dem man es mischt, verhält. Es ist dies gewöhnlich das Eiweiß. Je nach seiner Darstellungsweise begünstigt das Ultramarin schneller oder langsamer die Zersetzung des Eiweißes. Diejenige Ultramarinsorte, welche am wenigsten die faule Gärung des Eiweißes veranlaßt, ist in diesem Falle die brauchbarste.

Um diese Eigenschaft zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise. In ein Reagensglas mit Fuß bringt man 2 g des zu untersuchenden Ultramarins, setzt 2 g Eiweiß und 10 ccm warmes Wasser zu, rührt tüchtig um und setzt diese Flüssigkeit ca. 24 Stunden lang einer ungefähren Temperatur von 25—30° C. aus. Diejenige Farbe, welche das Eiweiß am besten konserviert hat und am wenigsten Schwefelwasserstoff entwickelt, ist die beste.

f) Prüfung für Lackierzwecke. 1 g des zu untersuchenden Ultramarins verreibt man auf einer Glasplatte mit einigen Tropfen besten Leinölfirnisses, läßt trocknen und betrachtet dann die Proben bei durchfallendem Lichte. Man kann so mit Leichtigkeit die brauchbaren feurigen Sorten von den matten unterscheiden.

Die Ultramarin-Analyse.

Die Analyse des Ultramarins im Betriebe der Ultramarinfabriken beschränkt sich auf Ermittelung des Gehaltes an freier und chemisch gebundener Kieselsäure, an Tonerde, Natron und Gesamtschwefel.

A. Vorbereitung zur Analyse des Roh-Ultramarins. Das Ultramarin wird fein gerieben (durch ein Seidensieb No. 17), dann bei 100° getrocknet (etwa 24 h.), dann 2—10 g abgewogen und zu 500 ccm gelöst, filtriert und jedesmal 100 ccm zu einer Bestimmung genommen:

1. $Na_2S_2O_3$ durch Jodlösung mit Stärke, auf $Na_2S_2O_3$ + aq gestellt.
2. Na_2SO_4 durch Fällung mit $BaCl_2$ in angesäuerter Lösung.
3. $NaCl$ durch Fällung mit $AgNO_3$. (Sehr selten ist NaCl im Roh-Ultramarin.)

Etwa 10—20 g Ultramarin werden durch 2—3-maliges Dekantieren einigermaßen ausgewaschen, wobei man, um ein klares Filtrat zu er-

halten, etwas Alkohol hinzusetzt. Alsdann dampft man mit einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Natron im Wasserbade bis fast zur Trockne ein[1]). Hierauf wäscht man so lange aus, bis eine trockene Probe des Ultramarins, mit wenig Wasser angenetzt und abfiltriert, im Filtrate keine Spur einer Trübung mit Chlorbaryum mehr gibt. Diese letztere Operation ist sehr wichtig, da sonst ein späteres Trocknen nicht ohne Änderung der Zusammensetzung des Ultramarins zu bewerkstelligen ist. Ist das Ultramarin völlig ausgewaschen, so können Blau, Rot und Gelb ohne die geringste Änderung bei 100—140, ja 150° getrocknet werden.

Das nach nochmaligem Feinreiben bei 130—140° getrocknete Ultramarin füllt man heiß in ein Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel.

B. Bestimmung der Kieselsäure, Tonrückstand und Gesamtschwefel. 1 g der getrockneten Substanz wiegt man in einer Porzellanschale ab, verrührt sorgfältigst[2]) mit Wasser und setzt 1—2 ccm Brom hinzu.

Ist dasselbe teilweise gelöst (was an der gelben Farbe der Flüssigkeit erkennbar ist), so gibt man 15—20 ccm Salpetersäure hinzu und dampft im Wasserbade zur Trockne. Alsdann nimmt man mit Wasser auf, setzt etwa 20 ccm Salzsäure hinzu und dampft abermals ein. (Dieses zweite Eindampfen geschieht, um die Salpetersäure, welche den Barytniederschlag vermehren würde, wegzuschaffen und um die Kieselsäure sicher unlöslich zu machen.) Man übergießt nun mit Salzsäure, läßt längere Zeit (in der Kälte 12, in der Wärme 3 Stunden) stehen, verdünnt hierauf mit Wasser und filtriert ab. Auf dem Filter bleibt Kieselsäure und Tonrückstand (Sand). Diese werden, wie bei der Tonanalyse, voneinander getrennt. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels wird das Filtrat zum Sieden erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt. Sollte, was allerdings selten vorkommt, der Eisengehalt des Ultramarins ein beträchtlicher sein, so wird das Filtrat vom schwefelsauren Barytniederschlage mit Zink reduziert und mit Chamäleonlösung titriert.

C. Bestimmung der Tonerde und des Natrons. 1 g des nach No. 1 ausgewaschenen und getrockneten Ultramarins wird ebenfalls mit Wasser sorgfältigst verrührt und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Nach einigem Stehen unter zeitweiligem Umrühren wird erhitzt, bis sich die Lösung klar absetzt. Alsdann filtriert man, wobei Schwefel,

---

[1]) Es geschieht dies, um den freien Schwefel zu entfernen, da durch Schwefelkohlenstoff nur etwa 40—60 Proz. desselben ausgezogen werden.

[2]) Geschieht dieses Verrühren nicht äußerst sorgfältig, so bilden sich Klümpchen, welche nur außen zersetzt werden, während im Innern das Ultramarin kaum angegriffen wird.

Tonrückstand und etwas Kieselsäure ungelöst bleiben. Dieser Rückstand wird nach dem Glühen gewogen. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser und Salzsäure befeuchtet und abermals getrocknet. Alsdann übergießt man mit Salzsäure, verdünnt nach einigem Stehen mit Wasser und filtriert. Im Filter bleibt Kieselsäure, die, zu dem bei der ersten Filtration erhaltenen Rückstand addiert, den Gehalt an Gesamtkieselsäure und Tonrückstand ergibt, was also eine willkommene Kontrolle der sub B. beschriebenen Bestimmung ist.

Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, um die überschüssige Salzsäure zu entfernen. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und das Ganze abermals im Wasserbade vollkommen eingetrocknet. Hierdurch erreicht man, daß sich die Tonerde leicht und vollkommen auswaschen läßt. Man nimmt nun den Rückstand mit heißem Wasser auf, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak, erhitzt und filtriert. Die auf dem Filter bleibende Tonerde wird geglüht und gewogen. Zur Bestimmung des Natrons wird das Filtrat mit etwas Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure versetzt und zur Trockne verdampft. Hierbei tritt nie ein Hinaufsteigen der Salze an den Wänden der Schale ein. Der Rückstand wird sehr stark geglüht und das erhaltene Na_2SO_4 als Natrium in Rechnung gebracht.

Die Ultramarin-Literatur ist eine ziemlich große. Die immer noch nicht festgestellte Konstitution des Ultramarins hat schon zu vielen umfangreichen Arbeiten geführt, ohne jedoch das erstrebte Ziel bereits erreicht zu haben. Für den Analytiker, der sich auch wissenschaftlich mit der Ultramarinanalyse beschäftigen will, sind namentlich die Arbeiten von:

Hoffmann: Notizen für die Wiener Weltausstellung, Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 9, 865, Liebigs Annalen, Bd. 194;

Knapp und Ebell: Dinglers pol. Journ. 229;

Heumann: Liebigs Annalen, Bd. 199, 201 u. 203;

Dr. Reinh. Hoffmann: Ultramarin (Fr. Vieweg & Sohn, 1902)

hervorzuheben.

Anhang.

Die in diesem Anhang nochmals aufgenommenen Tabellen sind auf einseitig bedrucktem Papier abgezogen, sodaß man sie nach Belieben aufziehen lassen und im Laboratorium benutzen kann, ohne das Buch selbst am Arbeitstische aufschlagen zu müssen.

Inhalts-Verzeichnis des Tabellen-Anhanges.

Tabellen zu Band II.

Tab. I (S. 465).

Melassefuttermittel.

Aufsaugungsmaterial	T	M (1 — T)
Baumwollsaathülsen	0,058	1,5920
Baumwollsaatmehl	0,082	1,5514
Biertreber	0,025	1,6478
Blutmehl	0,042	1,6190
Brennereitreber	0,018	1,6596
Kokoskuchenmehl	0,122	1,4838
Erbsenschalen	0,013	1,6680
Erdnußhülsen	0,026	1,6461
Fleischfuttermehl	0,010	1,6731
Gerstenfuttermehl	0,055	1,5971
Getreideschlempe	0,028	1,6427
Haferspelzen	0,011	1,6714
Hirsefuttermehl	0,031	1,6376
Hirsespelzen	0,022	1,6528
Kartoffelpülpe	0,055	1,5871
Klebermehl	0,021	1,6545
Maiskeimkuchenmehl	0,027	1,6444
Maiskleberabfälle	0,006	1,6799
Malzkeime	0,153	1,4314
Palmkernmehl	0,039	1,6241
Rübenschnitzel	0,046	1,6123
Sonnenblumenkuchenmehl	0,058	1,5920
Tierkörpermehl	0,064	1,5818
Torffaser	0,007	1,6782

Tab. III (S. 650).

Korrektionstafel für das Gaskalorimeter.

ie Koordinatenzahlen bezeichnen die Zuschläge zum direkt gefundenen Heizwert. Die schräg gedruckten Zahlen sind Minuswerte.)

°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°
7	65	83	100	118	136	153	171	189	206	224	242	260	277	295	313	331	348	365
1	59	77	94	112	130	147	165	183	200	218	236	254	271	289	307	325	342	359
4	53	70	88	105	123	140	158	176	193	210	229	247	264	281	299	318	334	352
7	46	63	81	98	116	134	151	169	186	204	222	240	257	274	291	310	327	344
0	39	56	74	91	109	127	144	162	178	196	214	232	249	267	284	303	320	337
3	31	49	66	84	101	119	137	154	171	189	207	225	242	261	277	295	313	330
7	25	43	60	77	95	113	131	148	165	183	201	219	236	255	272	289	307	323
0	19	36	45	71	89	106	124	141	158	176	194	212	229	248	264	282	299	316
6	12	29	47	64	82	99	117	135	151	169	187	205	222	241	257	274	291	309
4	5	23	40	58	75	93	110	128	144	162	180	198	215	234	249	267	284	302
0	*1*	17	34	52	69	87	104	122	138	156	174	192	208	228	243	261	278	295
6	*8*	9	27	44	62	79	97	114	131	148	166	184	201	220	236	254	271	288
3	*15*	2	20	37	55	72	90	107	124	141	159	177	194	213	229	247	264	281
9	*22*	*4*	13	30	48	65	83	100	117	135	152	170	187	206	222	240	257	273
5	*27*	*10*	7	24	42	59	77	94	111	129	146	164	181	200	216	234	250	267
2	*34*	*17*	0	18	35	53	70	88	106	122	140	157	174	193	208	226	243	260
9	*40*	*24*	*6*	10	28	46	63	81	97	114	133	150	166	186	201	219	236	253
6	*48*	*31*	*14*	3	21	89	56	74	90	107	125	142	159	178	194	212	229	246
2	*55*	*37*	*21*	*2*	16	32	50	67	84	101	119	137	153	172	188	206	222	240
9	*61*	*44*	*27*	*9*	8	25	43	60	77	94	112	130	146	165	181	199	216	232
5	*68*	*51*	*34*	*16*	1	19	36	54	70	88	105	123	140	158	174	192	208	225
91	*74*	*57*	*39*	*22*	*5*	13	30	48	64	82	99	117	134	152	168	186	202	219
97	*81*	*63*	*47*	*28*	*12*	6	23	41	58	75	93	110	126	145	160	178	195	212
04	*88*	*71*	*54*	*36*	*20*	*1*	17	36	51	67	86	102	119	139	153	171	188	205
10	*93*	77	*59*	*42*	*25*	*6*	10	30	44	62	79	97	113	131	147	165	182	199
16	*100*	*83*	*66*	*49*	*32*	*14*	3	23	37	55	73	90	106	125	140	158	175	192
24	*106*	*90*	*73*	*56*	*38*	*21*	*3*	17	30	48	65	83	99	118	134	151	168	184
29	*112*	*95*	*79*	*61*	*44*	*26*	*9*	8	24	42	59	77	93	112	128	145	162	178
36	*119*	*102*	*85*	*68*	*51*	*33*	*16*	1	18	35	53	70	87	105	122	139	154	171
41	*125*	*107*	*91*	*74*	*57*	*38*	*22*	*4*	12	29	47	64	81	99	116	132	148	165
48	*130*	*113*	*96*	*80*	*62*	*45*	*28*	*11*	5	23	40	58	74	93	109	125	141	158

Tab. IV (S. 691).
Spezifische Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° C.

Spez. Gew. bei 15°	Proz. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spez. Gew. für ± 1°	Spez. Gew. bei 15°	Proz. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spez. Gew. für ± 1°
1·000	0·00	0·0	0·00018	0·940	15·63	146·9	0·00039
0·998	0·45	4·5	0·00018	0·938	16·22	152·1	0·00040
0·996	0·91	9·1	0·00019	0·936	16·82	157·4	0·00041
0·994	1·37	13·6	0·00019	0·934	17·42	162·7	0·00041
0·992	1·84	18·2	0·00020	0·932	18·03	168·1	0·00042
0·990	2·31	22·9	0·00020	0.930	18·64	173·4	0·00042
0·988	2·80	27·7	0·00021	0.928	19·25	178·6	0·00043
0·986	3·30	32·5	0·00021	0.926	19·87	184·2	0·00044
0·984	3·80	37·4	0·00022	0.924	20·49	189·3	0·00045
0·982	4·30	42·2	0·00022	0·922	21·12	194·7	0·00046
0·980	4·80	47·0	0·00023	0·920	21·75	200·1	0·00047
0·978	5·30	51·8	0·00023	0·918	22·39	205·6	0·00048
0·976	5·80	56·6	0·00024	0·916	23·03	210·9	0·00049
0·974	6.30	61·4	0·00024	0·914	23·68	216·3	0·00050
0·972	6·80	66·1	0·00025	0·912	24·33	221·9	0·00051
0·970	7·31	70·9	0·00025	0·910	24·99	227·4	0·00052
0·968	7·82	75·7	0·00026	0·908	25·65	232·9	0·00053
0·966	8·33	80·5	0·00026	0·906	26·31	238·3	0·00054
0·964	8·84	85·2	0·00027	0·904	26·98	243·9	0·00055
0·962	9·35	89·9	0·00028	0·902	27·65	249·4	0·00056
0·960	9·91	95·1	0·00029	0·900	28·33	255·0	0·00057
0·958	10·47	100·3	0·00030	0·898	29·01	260·5	0·00058
0·956	11·03	105·4	0·00031	0·896	29·69	266·0	0·00059
0·954	11·60	110·7	0·00032	0·894	30·37	271·5	0·00060
0·952	12·17	115·9	0·00033	0·892	31·05	277·0	0·00060
0·950	12·74	121·0	0·00034	0·890	31·75	282·6	0·00061
0·948	13·31	126·2	0·00035	0·888	32·50	288·6	0·00062
0·946	13·88	131·3	0·00036	0·886	33·25	294·6	0·00063
0·944	14·46	136·5	0·00037	0·884	34·10	301·4	0·00064
0·942	15·04	141·7	0·00038	0·882	34·95	308·3	0·00065

Tab. II (S. 555).

Berechnung der Verbrennungstemperatur aus dem Kohlensäuregehalt der Abgase.

CO_2-Gehalt Proz.	Anfangstemperatur Grad C.	Diff. für 0,1 Proz. CO_2	CO_2-Gehalt Proz.	Anfangstemperatur Grad C.	Diff. für 0,1 Proz. CO_2
1	141	14	11	1490	13
2	280	14	12	1620	13
3	419	14	13	1750	13
4	557	14	14	1880	13
5	694	14	15	2005	12
6	830	14	16	2130	12
7	967	13	17	2255	12
8	1096	13	18	2375	12
9	1229	13	19	2500	12
10	1360	13	20	2625	12

Tab. V (S. 696).

Spezifische Gewichte der Lösungen von Ammoniumsulfat bei 15° C.

%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.
1	1,0057	14	1,0805	27	1,1554	40	1,2284
2	1,0115	15	1,0862	28	1,1612	41	1,2343
3	1,0172	16	1,0920	29	1,1670	42	1,2402
4	1,0230	17	1,0977	30	1,1724	43	1,2462
5	1,0287	18	1,1035	31	1,1780	44	1,2522
6	1,0345	19	1,1092	32	1,1836	45	1,2583
7	1,0403	20	1,1149	33	1,1892	46	1,2644
8	1,0460	21	1,1207	34	1,1948	47	1,2705
9	1,0518	22	1,1265	35	1,2004	48	1,2766
10	1,0575	23	1,1323	36	1,2060	49	1,2828
11	1,0632	24	1,1381	37	1,2116	50	1,2890
12	1,0690	25	1,1439	38	1,2172		
13	1,0747	26	1,1496	39	1,2228		

Tab. VII (S. 766).

Umrechnung von Anthrachinon in Anthracen.

Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen
1	0·86	35	29·95	68	58·21
2	1·71	36	30·81	69	59·06
3	2·56	37	31·66	70	59·91
4	3·42	38	32·53	71	60·77
5	4·28	39	33·38	72	61·62
6	5·14	40	34·23	73	62·47
7	5·99	41	35·09	74	63·33
8	6·86	42	35·94	75	64·19
9	7·71	43	36·79	76	65·05
10	8·56	44	37·65	77	65·90
11	9·42	45	38·51	78	66·77
12	10·27	46	39·37	79	67·62
13	11·16	47	40·22	80	68·46
14	11·98	48	41·09	81	69·32
15	12·84	49	41·94	82	70·17
16	13·70	50	42·79	83	71·02
17	14·55	51	43·65	84	71·88
18	15·42	52	44·50	85	72·74
19	16·27	53	45·35	86	73·60
20	17·12	54	46·21	87	74·45
21	17·98	55	47·07	88	75·32
22	18·83	56	47·93	89	76·17
23	19·68	57	48·78	90	77·02
24	20·54	58	49·65	91	77·88
25	21·40	59	50·50	92	78·73
26	22·26	60	51·35	93	79·58
27	23·11	61	52·21	94	80·44
28	23·98	62	53·06	95	81·30
29	24·83	63	53·91	96	82·16
30	25·67	64	54·77	97	83·01
31	26·53	65	55·63	98	83·87
32	27·38	66	56·49	99	84·73
33	28·23	67	57·34	100	85·58
34	29·09				

